

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gabriel HOSTACHE

Licencié es-Sciences

Assistant à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Première Thèse

ÉVOLUTION DES SOLUTIONS MÉTASTABLES DE BERYLLATE DE SODIUM

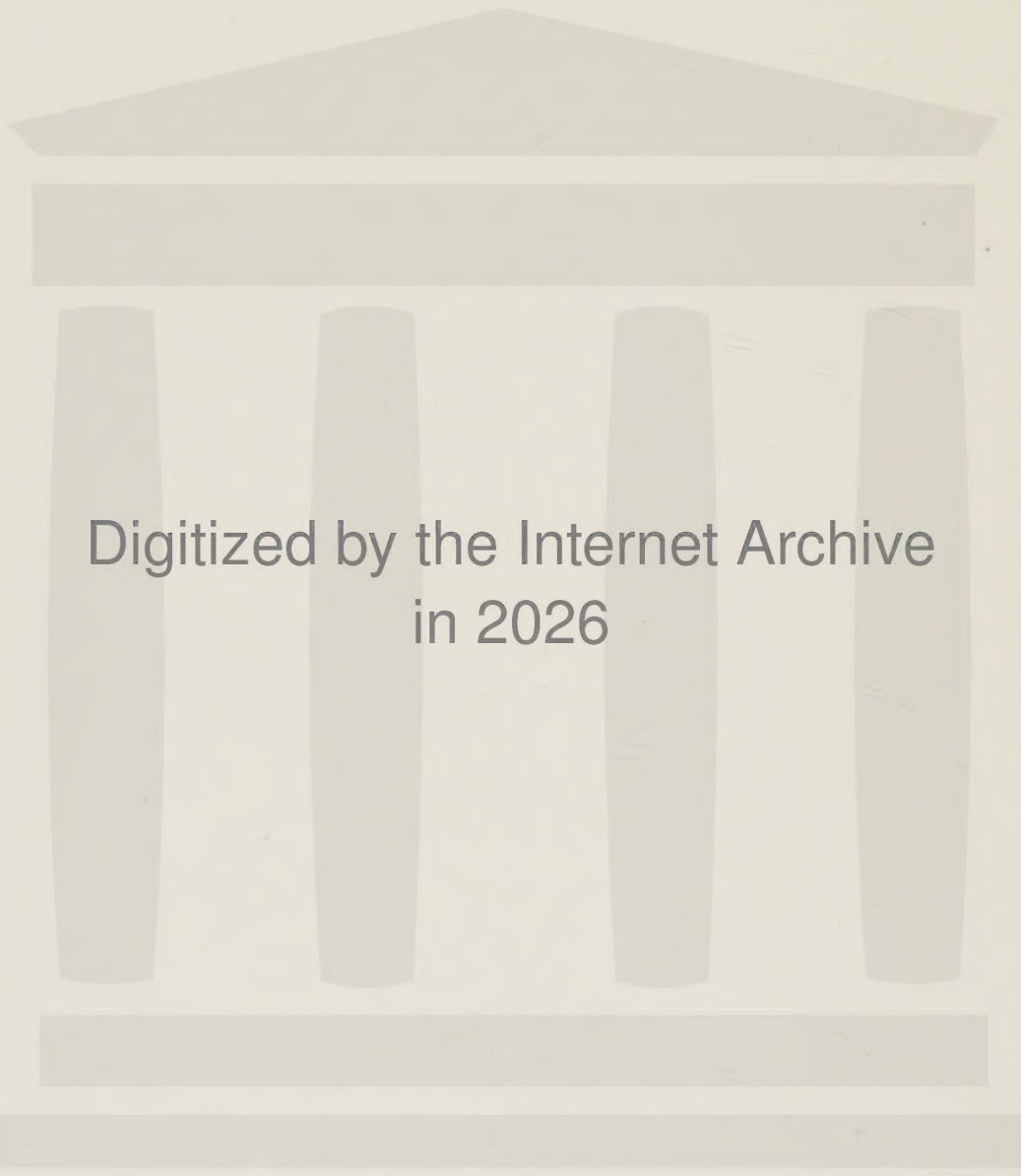
Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 22 Janvier 1966 devant la Commission d'Examen :

MM. C. EYRAUD.....	Président
S. TEICHNER	} Examineurs
L. SICARD.....	
Y. TRAMBOUZE	

LYON
1966



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553410_0015

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gabriel HOSTACHE

Licencié es-Sciences

Assistant à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Première Thèse

ÉVOLUTION DES SOLUTIONS MÉTASTABLES DE BERYLLATE DE SODIUM

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 22 Janvier 1966 devant la Commission d'Examen :

MM. C. EYRAUD.....	<i>Président</i>
S. TEICHNER	} <i>Examineurs</i>
L. SICARD.....	
Y. TRAMBOUZE	

LYON
1966

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON

MM. MOUSSA
GAUTHIER Henri

Professeurs Honoraires

MM. de LARAMBERGUE
SOLLAUD
MENTZER
MOUSSA

MM. JAFFARD
EYRAUD Henri
DEJARDIN
VIRET

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, Minéralogie.
PRETTRE, Chimie industrielle.
COURTY, Chimie-Physique.
KUHNER, Botanique.
MALECOT, Mécanique rationnelle et appliquées.
PARIS, Chimie minérale.
AUMERAS, Chimie générale II.
COLONGE, Chimie organique.
JANIN, Physique générale.
FLANDRIN, Géologie appliquée.
BERNARD, Physique industrielle.
DUFAY Jean, Astronomie.
NIGON, Zoologie expérimentale.
GAUTHIER Henri, Géologie générale.
WAUTIER, Zoologie.
CHOPIN, Chimie Biologique.
CUEILLERON, Chimie.
BRACONNIER, Calcul différentiel et intégral.
EYRAUD Charles, Chimie-Physique appliquée.
SARAZIN, Physique nucléaire.

MM. BOIDIN, Microbiologie et Mycologie.
PERES, Physiologie.
MESNARD, Electronique.
GRANDMONTAGNE, Physique.
BOUTILLIER, Minéralogie.
LAFOUCRIERE, Physique nucléaire théorique.
DREUX, Chimie organique.
TEICHNER, Chimie industrielle.
PAVANS de CECCATTY, Zoologie.
MERLIN, Chimie analytique.
DUFAY Maurice, Physique de l'Atmosphère.
PHILBERT, Physique nucléaire.
COHEN-ADAD, Chimie.
DAVID Louis, Géologie générale.
CHANEL, Psychophysologie.
MAURY, Méthodes Mathématiques de la Physique.
DEPRAZ, Physique nucléaire.
GAUTHIER Jean, Chimie.
GAUME, Physique expérimentale.
UZAN, Physique S. P. C. N.

Professeurs sans Chaire

MM. FERON, Mathématiques.
LAFORGUE, Physique.
LEGAY, Zoologie expérimentale S. P. C. N.
CHENEVOY, Géologie appliquée.
GINET, Zoologie.
ASCH, Physique.
MICHEL Pierre, Minéralogie.
Mlle. MAITROT, Physique.
GEVIN, Géologie générale.
PONASSE, Mathématiques.

d'INCAN, Physique.
LEFEBVRE, Mathématiques.
PERNET, Mathématiques.
CHERY, Physique.
BERGEON, Physique C. S. U.
Mlle. GAUTHERON, Chimie Biologique.
DESCOTES, Chimie organique.
ERBEIA, Physique.
Mme ERICSON, Physique générale.
LEMOIGNE, Botanique.

Maîtres de Conférences

MM. MARTEL, Mécanique.
MATHIEU, Mécanique des Fluides.
PICARD Philippe, Mathématiques.
DEMARCO, Géologie générale.
MICHEL Georges, Biochimie.
LEBRETON, Biologie végétale.
DAVID Jean, Biologie animale.
TOUSSET, Chimie propédeutique.
FEUVRAIS, Physique Electricité.
PICARD Claude, Mathématiques.
SCHMITT, Physique M. P. C.
LAURENT, Chimie organique.

ROT, Mathématiques.
BETHOUX, Mathématiques T. M. P.
Mlle CALAIS, Mathématiques C. S. U.
GUSAKOW, Physique.
Mlle THOMAS, Chimie minérale.
COLOBERT, Physiologie.
AUBIN, Analyse numérique.
BUCHWALTER, Mathématiques.
BOUZON, Mathématiques C. S. U.
COSNIER, Psychophysologie.
Mlle. LAMOURE, Biologie végétale.
PORTHAULT, Chimie C. S. U.
VALLET, Chimie macromoléculaire

Maître de Conférences Adjoint

M. PIERRON, Chimie.

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

A Monsieur le Professeur Ch. EYRAUD

En témoignage de respect et de reconnaissance,

- A MES PARENTS

- A MA FEMME

- A MES ENFANTS

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	3
GENERALITES.	5
- Variétés allotropiques de l'hydroxyde de béryllium	5
- Procédés industriels de préparation des formes α et β de l'hydroxyde de béryllium. .	
Conditions de précipitation	5
CHAPITRE I - SOLUTIONS DE BERYLLATE DE SODIUM.....	7
- Courbe potentiométrique de précipitation et de dissolution	8
- Diagramme d'équilibre des solutions de béryllate de sodium à 30°C	8
- Monographie des ions béryllates. Nature des solutions métastables	9
- Travaux antérieurs. Critiques	10
CHAPITRE II - DILATOMETRIE, TECHNIQUE et APPAREILLAGES.....	11
I - Dilatométrie : aspects théoriques	11
1 / Généralités	
a) Réactions exo ou endothermique	11
b) Réactions homogènes ou hétérogènes très faiblement exo	
ou endothermique	12
2/ Variations volumiques consécutives à des phénomènes d'équilibre entre	
deux phases (solide-liquide)	12
a) Relation générale	12
3/ Correspondance entre les relevés dilatométriques et la cinétique de	
l'évolution du système	14
II - Etude de l'appareillage dilatométrique	15
III - Enceintes thermostatées	16
Conditions générales de régulation en régime permanent	17
1 / Etude de la finesse de régulation	18
2/ Etude de la stabilité de la régulation	18
IV - Cathétomètre - Relevé dilatométrique	20
V - Mesures annexes à la technique dilatométrique	21
1 / Pesée des précipités	21
2/ Mesure des poids volumiques	21
VI - Préparation des solutions de béryllate de sodium	22
1 / à partir du sulfate BeSO_4 , 4 H_2O	22
2/ à partir d'un hydroxyde de béryllium	23

CHAPITRE III - EVOLUTION DES SOLUTIONS METASTABLES DE BERYLLATE DE SODIUM.	
ETUDE CINETIQUE.....	25
A - Evolution des solutions non ensemencées	25
I - Période de vieillissement.....	25
1 / Diffusion de la lumière par les solutions métastables	25
2/ Durée de la période d'induction	26
3/ Nature des germes de précipitation	27
II - Précipitations macroscopiques - Relevés dilatométriques	27
1/ Cas des solutions préparées à partir de $\text{BeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	28
a) Evolution volumique d'une solution.....	28
b) Influence du rapport caustique moléculaire	30
c) Evolution simultanée de solutions identiques	31
2/ Cas des solutions préparées à partir de l'hydroxyde β . Evolution	
simultanée de solutions identiques	32
III - Conclusions	
B - Evolution de solutions ensemencées - Etudes dilatométriques	33
1/ Evolution d'une solution ensemencée	34
2/ Correspondance entre les données dilatométriques et les caractères	
cinétiques de la précipitation	35
3/ Influence du taux d'ensemencement	36
C - Conclusion	37
CHAPITRE IV - LE PRECIPITE D'HYDROXYDE DE BERYLLIUM	39
I - Sa nature	39
II - Rendement de la précipitation	40
III - Vérification expérimentale de la formule dilatométrique	41
IV - Croissance et évolution des cristallites de $\text{Be}(\text{OH})_2 \beta$ précipités au sein des	
solutions de béryllate de sodium.....	42
A - Répartition granulométrique	42
1 / Le Compteur Coulter	42
2/ Méthode de préparation des échantillons	43
3/ Evolution au cours du temps des cristallites d'hydroxyde de béryllium β	
au sein d'une solution non ensemencée	43
4/ Variation de la granulométrie avec le R.C.M.	45
5/ Solutions ensemencées. Etude de la granulométrie en fonction du taux	
d'ensemencement	47
B - Examen au microscope optique de la formation du précipité au sein d'une solution ensemencée ..	48
CONCLUSION GENERALE.....	51
BIBLIOGRAPHIE	

Ce travail a été effectué à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur Charles EYRAUD.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici à mon Maître mes sentiments de profonde gratitude pour l'attention constante avec laquelle il a suivi et guidé mes recherches.

Je remercie Messieurs les Professeurs EYRAUD et TEICHNER, Messieurs SICARD et TRAMBOUZE d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens à remercier mes camarades de laboratoire qui m'apportèrent bien souvent l'aide de leurs critiques amicales et de leurs compétences particulières. Parmi eux, je remercie plus particulièrement Mademoiselle C. BARDOT, Ingénieur au C.N.R.S. qui effectua la plupart des examens granulométriques et microphotographiques présentés dans ce travail.

INTRODUCTION

La glucine ou oxyde de béryllium BeO est l'un des meilleurs corps réfractaires connus. Elle associe un très haut point de fusion ($2\,570^\circ\text{C}$), une tension de vapeur négligeable à toute température, une très grande stabilité chimique, une conductibilité thermique supérieure à celle de nombreux métaux ($0,6\text{ cal/cm}\cdot\text{sec}\cdot^\circ\text{C}$ à 20°C) et une très forte résistivité électrique.

Les céramiques à base de glucine présentent donc une combinaison unique de propriétés physiques, qui, liées à une faible section de capture aux neutrons et à un bon pouvoir modérateur, leur confèrent un intérêt considérable pour la réalisation des réacteurs nucléaires à haute température. Elles s'emploient également dans certains composants électroniques en raison de leur forte conductibilité thermique et de leur très faible conductibilité électrique. Malheureusement, la grande toxicité des composés du béryllium (surtout pulvérulents) limite leur emploi et nécessite de sévères précautions tout au long de leur fabrication.

L'élaboration finale des céramiques de glucine est tributaire des techniques mises en oeuvre dans la métallurgie des poudres : frittage sous pression ou frittage naturel à haute température. L'utilisation nucléaire plus que tout autre, nécessite une pureté des produits, que les procédés industriels courants permettent difficilement d'obtenir.

Le processus de fabrication de la glucine peut se schématiser ainsi :

Premier stade : attaque du minerai (Béryl) par une solution d'acide sulfurique concentrée.

Deuxième stade : pyrolyse à 500°C environ de l'hydroxyde lavé pour obtenir la glucine.

BERNIER (1) remarque qu'après ce dernier traitement les poudres de glucine présenteraient les mêmes dimensions granulaires que celles de l'hydroxyde

(mises à part les caractéristiques de surface). Il convient donc de les définir dès le stade de précipitation de l'hydroxyde de béryllium, d'autant qu'elles conditionnent grandement la qualité des céramiques obtenues par frittage.

C'est dans cette perspective que nous nous sommes attachés à déterminer et à étudier les critères physico-chimiques rendant compte de la formation de l'hydroxyde de béryllium.

GENERALITES

VARIETES ALLOTROPIQUES DE L'HYDROXYDE DE BERYLLIUM

On connaît trois variétés allotropiques de l'hydroxyde de béryllium :

- la forme amorphe et gélatineuse obtenue par addition d'une base à la solution aqueuse d'un sel de béryllium. Elle est très soluble dans un excès de réactif (2, 3). Par simple vieillissement, elle se transforme à la longue en une phase cristalline α (4, 5).

- la forme α quadratique ($a = 10,84 \text{ \AA}$; $c = 7,84 \text{ \AA}$) est instable. Elle donne soit par vieillissement naturel, soit à haute température une autre phase β (6).

- la forme β stable orthorhombique ($a = 4,62 \text{ \AA}$, $b = 7,039 \text{ \AA}$, $c = 4,535 \text{ \AA}$) est encore moins soluble que la forme α dans les solutions basiques.

PROCEDES INDUSTRIELS DE PREPARATION DES FORMES α ET β D'HYDROXYDE DE BERYLLIUM - CONDITIONS DE PRECIPITATION

Du fait de sa stabilité, la forme β de l'hydroxyde de béryllium est la seule qui semble présenter un intérêt industriel.

Cependant le procédé de transformation de la phase en α mis au point au stade expérimental par A. GUILLAUMOT et A. LECOCQ (6) donne un regain d'intérêt à l'obtention de cette phase car les processus opératoires mis en cause semblent jouer un rôle important dans la répartition granulaire du produit final.

Cette phase β peut être obtenue industriellement dans n'importe quelle condition de pH à partir d'une solution de nitrate, de chlorure ou d'oxalate, neutralisée

à l'ébullition, ou encore, dans les mêmes conditions de température, à partir d'une solution de sulfate maintenue à pH égal ou supérieur à 9.

L'obtention directe de la phase β fait l'objet de nombreux procédés industriels. Parmi les plus importants, nous citerons dans l'ordre chronologique :

- l'hydrolyse lente d'une solution de béryllate de sodium - procédés développés à la Brush Béryllium Compagny (7, 8).

- la précipitation de l'hydroxyde à partir de solution de complexes fluorés (en particulier le fluorure double de sodium et de béryllium Na_2BeF_4). Découverts par COPEAUX (9) et KAWECKI (10), ces procédés sont principalement développés par la "Beryllium Corporation of America (11, 12)!"

- la précipitation de l'hydroxyde à une température de 95°C à partir d'une solution de sulfate maintenue à un pH entre 6 et 7,5 etensemencée par des germes de cristallisation (13, 14). (Procédé Pechiney).

Malheureusement les données scientifiques concernant ces différents procédés sont très peu nombreuses. Les brevets industriels sont peu explicites et les réalisations industrielles sont empiriques et inspirées d'une similitude frappante avec certaines techniques de préparation de l'hydrargilite (trihydrate d'alumine $\text{Al}(\text{OH})_3$ cristallisé).

- Les récents travaux effectués par LANASPEZE (15) et GUITTARD (16) en France, et par SAKAMOTO (17) au Japon sur la précipitation de l'hydrargilite à partir de solutions d'aluminate de sodium (procédé Bayer) ont permis de préciser la nature, la structure de ces solutions, le mécanisme de cette précipitation et d'améliorer le rendement grâce à un ensemencement approprié. C'est en nous inspirant de ces travaux et parfois des techniques proposées, que nous avons abordé l'étude des solutions de béryllate de sodium en vue de la précipitation de l'hydroxyde.

Nous consacrons le chapitre suivant à un aperçu critique des connaissances actuelles sur la nature et l'évolution de ces solutions de béryllate de sodium. Les chapitres ultérieurs sont consacrés à l'exposé de nos résultats, de leur fondement théorique et de leurs conséquences.

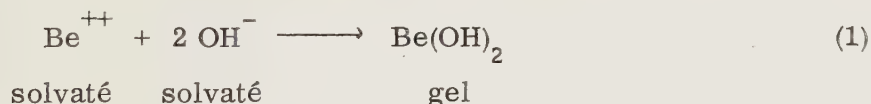
CHAPITRE I

SOLUTION DE BERYLLATE DE SODIUM

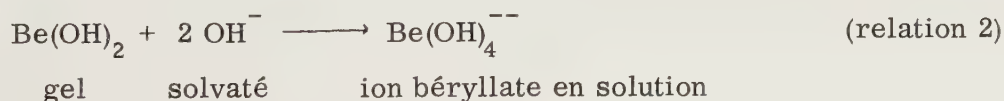
Lorsqu'on ajoute progressivement une solution d'hydroxyde de sodium à une solution d'un sel de béryllium, on observe successivement la précipitation d'un gel d'hydroxyde amorphe, puis sa dissolution pour un excès de réactif.

La réaction de précipitation de cet hydroxyde amorphe paraît maintenant établie avec certitude après les travaux de nombreux auteurs (18 à 31) et principalement KAHINANA (18).

La première étape implique la formation de complexes ioniques intermédiaires, tels que $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$ et satisfait à la relation stoechiométrique :



Par contre le mécanisme de la dissolution alcaline du gel, c'est-à-dire de la formation d'un béryllate de sodium, n'a jamais été établie à notre connaissance. Malgré des données contradictoires que nous exposerons dans un prochain paragraphe, la littérature le représente, par souci de simplification, par le schéma réactionnel :



COURBE POTENTIOMETRIQUE DE PRECIPITATION ET DE DISSOLUTION

La courbe de neutralisation (figure 1) d'une solution de perchlorate de béryllium $\text{Be}(\text{ClO}_4)_2$ par une solution d'hydroxyde de sodium, empruntée aux travaux de MATTOCK (32), rend compte de la précipitation du gel.

Elle présente deux points d'inflexion situés entre les pH 4, 7 et 7, caractérisant le début et la fin de la précipitation du gel.

La dissolution alcaline du gel ne commence qu'avec les valeurs de pH supérieures. Ace sujet MATTOCK (32) signale la non reproductibilité des mesures au-dessus de pH 7. Il en attribue la cause à de grandes variations de pH pour de très faibles additions de base. Nous confirmons cette remarque à la suite d'études identiques effectuées sur des solutions diluées de sulfate de béryllium maintenues à force ionique constante. Une de nos courbes (figure 2), comparable à celle de MATTOCK pour des pH 7, ne paraît présenter, pour des pH supérieurs, aucune discontinuité caractéristique de formation d'un nouvel ion. Cependant la très mauvaise reproductibilité de nos valeurs en interdit l'interprétation.

Remarques :

Cette notion de quantité de réactif est classiquement définie par le rapport caustique moléculaire ou en abrégé R.C.M. C'est le rapport du nombre de moles d'hydroxyde de sodium, comptées traditionnellement en moles de Na_2O , à celui des moles d'hydroxyde de béryllium comptées en moles d'oxyde BeO .

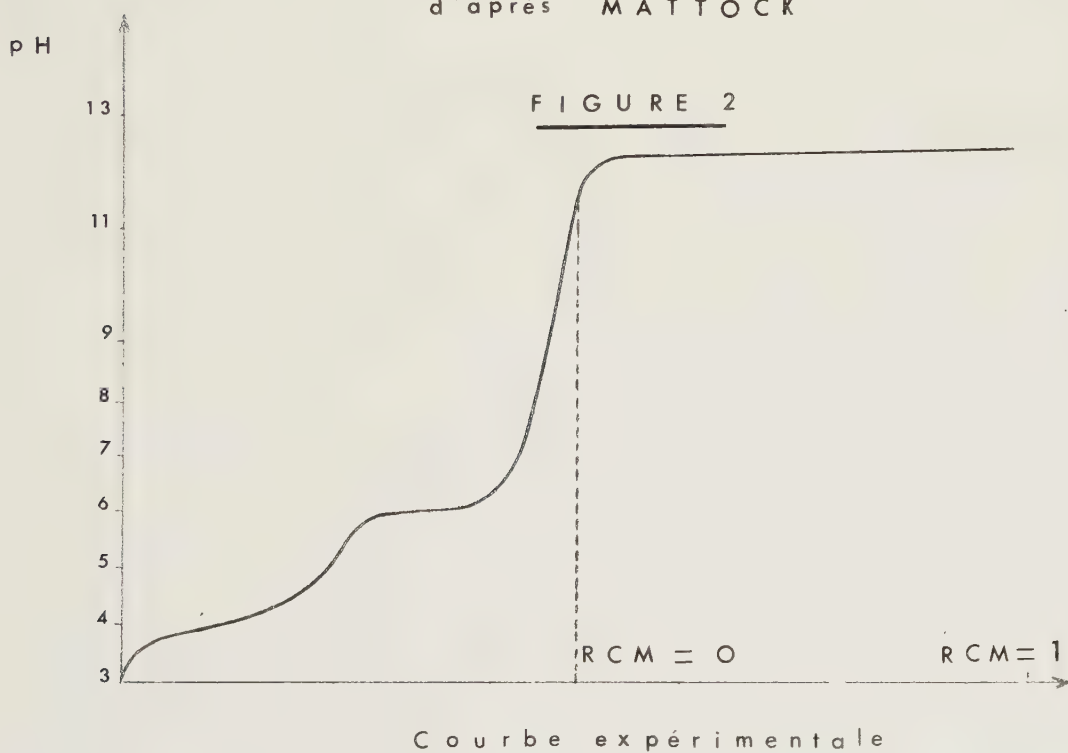
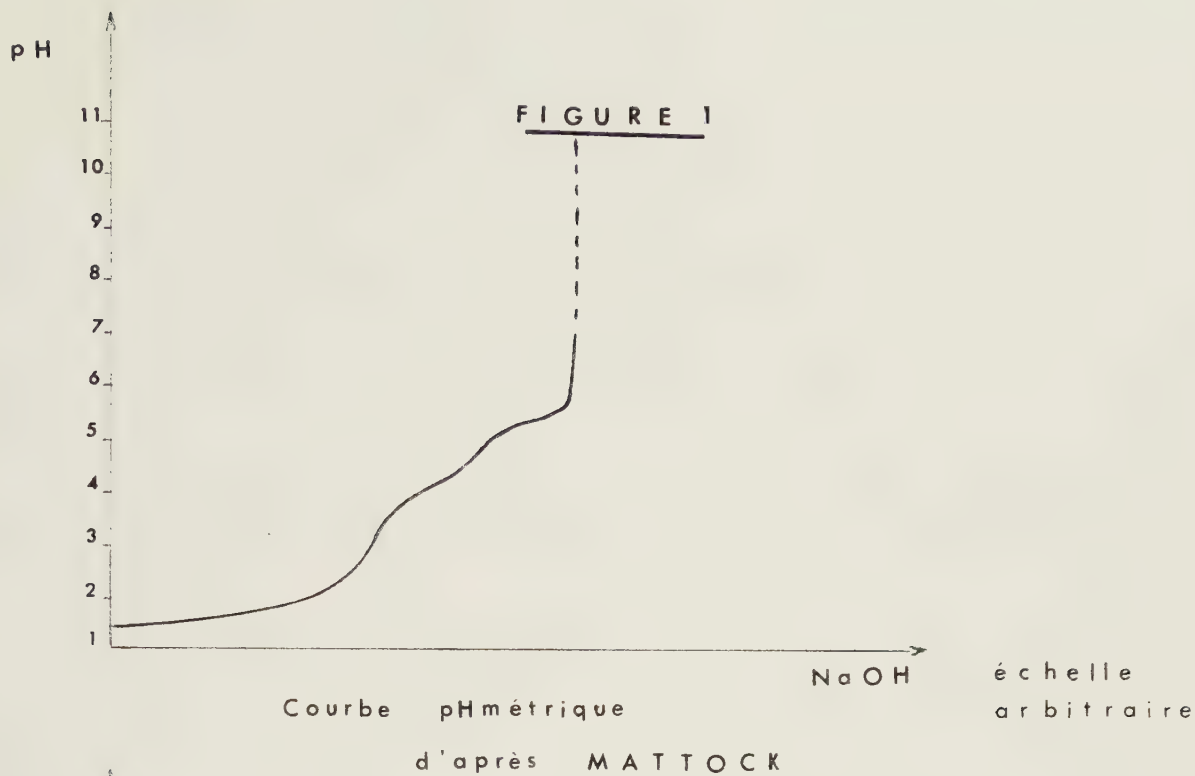
Nous écrirons :

$$\text{R.C.M.} = \frac{\left[\text{Na}_2\text{O} \right]}{\left[\text{BeO} \right]}$$

Lors du processus de formation des ions béryllate, schématisé par la réaction 2, le R.C.M. croît de 0 à 1. Les solutions contenant un excès d'ions OH^- ont un R.C.M. supérieur à l'unité. La dissolution du gel paraît dépendre du mode et la vitesse d'addition de la soude. Elle ne paraît totale qu'avec un excès d'ions OH^- .

DIAGRAMME D'EQUILIBRE DES SOLUTIONS DE BERYLLATE DE SODIUM A 30°C

L'isotherme de solubilité à 30°C de l'hydroxyde de béryllium (forme β) a été tracé par FRICKE et HUMME (33). Dédit de ces travaux, le diagramme ternaire (figure 3) $\text{BeO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ et la droite représentative de solution de R.C.M. unité, délimitent quatre régions :



10 poids en g de BeO
pour 100 g de solution

FIGURE 3

DIAGRAMME TERNAIRE $\text{Na}_2\text{O} - \text{BeO} - \text{H}_2\text{O}$

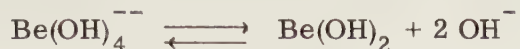
RELATIF A L'ISOTHERME 30°C

R.C.M.



Zone (A) : coexistence d'un gel amorphe et d'une solution de béryllate,

Zone (B) : solution de béryllate en équilibre avec un hydroxyde de béryllium α ou β , selon la réaction :



Zone (C) : solution de béryllate en équilibre avec un précipité de béryllate de sodium caractérisé par FRICKE et HUMME (33).

Zone (D) : solution stable de béryllate de sodium.

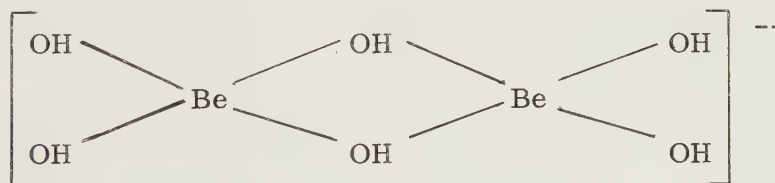
Toutes les solutions dont nous avons envisagé l'étude cinétique appartiennent au domaine B. Elles conduisent toutes à plus ou moins bref délai à un précipité de $\text{Be(OH)}_2 \beta$.

MONOGRAPHIE DES IONS BERYLLATE - NATURE DES SOLUTIONS METASTABLES.

A notre connaissance, aucune étude expérimentale n'a permis de déterminer la nature des ions béryllate en solution. Il est possible d'imaginer un grand nombre de modèles ioniques dont l'atome constitutif soit le béryllium. On peut envisager l'existence de deux ions simples, tels que Be(OH)_3^- et Be(OH)_4^{--} et éventuellement d'un équilibre entre les deux.

La tétracoordination de l'atome de Be militerait en faveur de l'anion à quatre groupes hydroxyles.

On peut également imaginer avec BRINTZINGER (34) et surtout avec EVEREST (35) des ions polycondensés du type :



En fait, ce modèle à longue chaîne n'est limitatif ni en structure, ni en longueur.

TRAVAUX ANTERIEURS - CRITIQUES

Les travaux concernant la structure polycondensée des ions béryllates font état d'une part, de la variation du coefficient de diffusion translation des solutions avec BRINTZINGER, H. OSSWALD, et d'autre part, des variations d'effet Tyndall avec EVEREST.

A l'occasion d'une étude sur la structure des solutions d'aluminates de sodium, LANASPEZE explique ainsi cette variation du coefficient de translation : "Elle dépendrait beaucoup plus de celle d'un paramètre non explicité de la loi de Stokes-Einstein, que de celle d'une éventuelle variation de volume des particules diffusantes". Cette remarque est valable pour les solutions de béryllate de sodium. Il est probable que les résultats expérimentaux des travaux de BRINTZINGER ne peuvent être facilement traduits en terme de degré de polymérisation ionique.

Il en est de même des résultats d'EVEREST. Cet auteur note une diminution de l'intensité lumineuse diffusée par les solutions, au fur et à mesure que le R.C.M. croît. Il attribue d'une part, cet effet Rayleigh, aux espèces ioniques en solution, et plus particulièrement aux ions béryllate, et d'autre part sa décroissance à une diminution en taille des espèces ioniques diffusantes, donc à une variation de la condensation en fonction du R.C.M.

A la suite d'une étude similaire effectuée avec un photogoniodiffusiomètre, type WIPPLER et SCHEIBLING (36), il nous a paru beaucoup plus probable que l'effet Tyndal noté soit dû à la diffusion de la lumière par des microcristallites d'hydroxyde de béryllium (qu'une centrifugation même à très grande vitesse n'élimine pas) et que le nombre de ces dernières et non leur taille soit une fonction inverse du R.C.M. Cette hypothèse se trouvera d'ailleurs confirmée par d'autres travaux sur la précipitation spontanée d'hydroxyde de béryllium au sein des solutions de béryllates de sodium.

Toutes ces remarques sont à rapprocher de celles de LANASPEZE (15), au sujet des travaux de BRINTZINGER (37), de JAHR et PLAETSCHKE (38) dans le cas des solutions d'aluminate de sodium. Par ailleurs, l'ensemble des travaux de HEYROWSKY (39), de CALVET (40) et de SAKAMOTO (17) est une réfutation de l'existence d'ions aluminate polycondensés.

Dès lors, le problème de la structure des solutions de béryllate de sodium demeure entier. Seules des études de cryométrie, de conductométrie ou de spectrographie infra-rouge de RAMAN permettraient de valider l'une ou l'autre des hypothèses : à savoir : ions simples - ions polycondensés.

CHAPITRE II

DILATOMETRIE - TECHNIQUE ET APPAREILLAGE

I - DILATOMETRIE : ASPECTS THEORIQUES

1/ Généralités

La dilatométrie est l'une des techniques les plus simples pour mettre en évidence l'évolution d'un système chimique d'un état d'équilibre vers un autre état d'équilibre.

Appliquée aux systèmes solides, elle permet de déceler des changements de structure cristalline, ou de rendre compte d'une cinétique de réaction entre phases solides. Dans le cas d'un système liquide, ou d'un système mixte liquide-solide, la dilatométrie n'a permis la détermination des caractères cinétiques de réaction que dans deux cas précis.

A - Réaction exo ou endothermique

La contraction ou la dilatation volumique au cours du temps est due au seul effet thermique provenant de l'endo ou de l'exothermicité de la réaction. Le système réactionnel doit être isolé. Si l'on doit tenir compte en même temps des perturbations volumiques dues aux variations de volume molaire partiel de chacun des composants, le dépouillement des diagrammes dilatométriques devient vite inextricable, car ces deux effets de volume peuvent cumuler ou se contrarier.

De plus en plus, on préfère à ce procédé les méthodes calorimétriques, et surtout microcalorimétriques beaucoup plus précises : seule l'exothermicité ou l'endothermicité de la réaction intervient.

B - Réaction homogène ou hétérogène faiblement endo ou exothermique.

L'effet des variations de volume dues aux chaleurs de réaction est alors négligeable :

- soit que l'exothermicité ou l'endothermicité l'est elle-même,
- soit que la vitesse de la réaction est très faible.

L'effet volumique total au cours du temps est dû uniquement aux différences de volume molaire partiel des réactifs des produits de réaction. L'enceinte réactionnelle doit être maintenue à température constante dans un thermostat.

La décomposition d'une solution de béryllate de sodium est une réaction très lente, pouvant dans certains cas (forts rapports caustiques moléculaires), durer plusieurs centaines d'heures.

En regard des variations volumiques consécutives à celles des volumes molaires partiels, les variations volumiques dues aux effets thermiques réactionnels paraissent donc négligeables. C'est pourquoi nous avons utilisé cette méthode d'investigation.

Avant de définir les processus techniques mis en oeuvre dans le cadre de notre travail expérimental, nous nous proposons d'exposer les différents aspects théoriques de cette méthode dilatométrique appliquée aux réactions hétérogènes entre deux phases, l'une solide, l'autre liquide. On négligera les effets thermiques réactionnels.

2/ Variations volumiques consécutives à des phénomènes d'équilibre entre deux phases, l'une solide, l'autre liquide

A - Relation générale

Considérons un système isolé constitué d'une phase liquide et d'une phase solide, susceptible d'évoluer (exemples : système soluté-solvant en cours de cristallisation ou de dissolution, réaction hétérogène liquide-solide),

L'équation de conservation de la masse permet d'écrire que pendant un intervalle de temps dt , la variation de poids est nulle. Si $M_s(t)$ et $M_l(t)$ caractérisent à l'instant t les poids respectifs de chacune des phases

$$d M_s(t) + d M_l(t) = 0 \quad (1)$$

Pendant ce même intervalle de temps, la variation $dV(t)$ du volume total du système à l'instant t est égale à la somme des variations de volumes $v_s(t)$ et $v_l(t)$ de ces deux phases

$$dV(t) = dv_s(t) + dv_l(t) \quad (2)$$

Si $w_s(t)$ et $w_l(t)$ sont les poids volumiques de chacune des phases à ce même instant, les équations 1 et 2 sont remplacées par :

$$dv_l(t) \cdot w_l(t) + dM_s(t) = 0 \quad (1')$$

$$dV(t) = dv_l(t) + d \frac{M_s(t)}{w_s(t)} \quad (2')$$

Après intégration ces équations donnent les égalités

$$v_l(t) \cdot w_l(t) + M_s(t) = A \quad \text{Equation 3}$$

$$V(t) = v_l(t) + \frac{M_s(t)}{w_s(t)} = B \quad \text{Equation 4}$$

où A et B sont des constantes caractéristiques des états initiaux à l'instant origine t_o :

$$A = v_l(t_o) \cdot w_l(t_o) + M_s(t_o)$$

$$B = V(t_o) = v_l(t_o) + \frac{M_s(t_o)}{w_s(t_o)}$$

Les équations 3 et 4 sont alors équivalentes au système 3' et 4'.

$$v_l(t) \cdot w_l(t) - v_l(t_o) \cdot w_l(t_o) + M_s(t) - M_s(t_o) = 0 \quad (3')$$

$$V(t) - V(t_o) = v_l(t) - v_l(t_o) + \frac{M_s(t)}{w_s(t_o)} - \frac{M_s(t_o)}{w_s(t_o)} = 0 \quad (4')$$

La combinaison de ces deux équations implique :

$$V(t) - V(t_o) = v_l(t_o) \cdot \left[\frac{w_l(t_o)}{w_l(t)} - 1 \right] + M_s(t) \cdot \left[\frac{1}{w_s(t)} - \frac{1}{w_l(t)} \right] + M_s(t_o) \cdot \left[\frac{1}{w_l(t)} - \frac{1}{w_s(t_o)} \right]$$

Par ailleurs, si l'on suppose que $w_s(t)$ est constant, la formule précédente se simplifie :

$$\Delta v = V(t) - V(t_0) = v_l(t_0) \cdot \left[\frac{w_l(t_0)}{w_l(t)} - 1 \right] + \left[M_s(t) - M_s(t_0) \right] \cdot \left[\frac{1}{w_s} - \frac{1}{w_l(t)} \right] \quad (5)$$

Le deuxième membre de l'égalité est composé de deux termes de signes contraires. Le premier rend compte de l'effet volumique de la phase liquide, le deuxième, celui de la phase solide.

Remarque :

En général quand le phénomène réactionnel entraîne une diminution de la phase solide, l'effet volumique Δv est une dilatation du volume total, et une contraction dans le cas contraire.

3/ Correspondance entre les relevés dilatométriques et la cinétique de l'évolution du système

Les courbes dilatométriques expérimentales $\Delta v = f(t)$ ne peuvent être traduites directement en cinétique de précipitation ou de dissolution de la phase solide, à moins de connaître à tout moment, le poids volumique de la phase liquide et l'effet volume correspondant, ou d'établir expérimentalement une correspondance $\Delta v = f(\Delta M)$ pour différents temps.

A - Mesure simultanée de $\Delta v = f(t)$ et de $w_l = g(t)$

En fait la connaissance simultanée de ces deux grandeurs est illusoire, car la précision requise sur la mesure de $w(t)$ est trop grande, pour être compatible avec le prélèvement obligatoire de fractions liquides susceptibles d'évoluer pendant les mesures pycnométriques.

B - Etalonnage $\Delta v = f(\Delta M)$

L'étalonnage direct, $V = f(M)$ à des temps différents n'est pas toujours possible.

Il ne se présente pas de difficultés expérimentales particulières dans le cas d'une dissolution par exemple. L'addition successive de la phase solide, et la lecture de l'effet volumique qui lui correspond, permettent le tracé de l'étalonnage point par point. En outre il autorise, grâce à la relation (5), la détermination très précise du poids volumique de la phase liquide, et le calcul du volume molaire apparent du composé en "solution" ; grandeurs très utiles pour préciser les interactions moléculaires au sein de la phase liquide.

Mais dans le cas d'une cristallisation ou d'une précipitation, cet étalonnage est très délicat et soumis à des erreurs systématiques fréquentes. On doit en outre s'assurer que la centrifugation, le lavage et le séchage de la phase solide en vue d'une pesée éventuelle, n'altèrent pas sa composition chimique ou sa structure. C'est plus particulièrement le cas de la précipitation en hydroxyde de béryllium au sein de solutions de béryllate de sodium.

II - ETUDE DE L'APPAREILLAGE DILATOMETRIQUE

La contraction de volume total, décelée lors de la décomposition de 100 cm³ de solution de béryllate de sodium est très faible. Elle varie de 30 à 100 mm³ selon les solutions dont nous avons envisagé l'étude. Elle est de 50 à 100 fois plus petite que la même contraction constatée par GUITTARD au cours de la décomposition de solution d'aluminate de sodium.

Ces très faibles valeurs d'effet volumique exigent la mise au point d'appareillages précis et un contrôle rigoureux de leur performance. C'est dans ce sens que nous exposons dans ce paragraphe les techniques adoptées et le détail de leur réalisation pratique.

L'appareillage volumétrique est constitué d'un dilatomètre à niveau dont le déplacement au cours du temps est repéré par mesure cathétométrique. L'ensemble est introduit dans une enceinte thermostatée dont la température est maintenue constante à 1 ou 2 centièmes de degré près.

Les dilatomètres sont en verre Pyrex. Ils sont constitués d'un corps de ballon jaugé (100 cm³) surmonté d'un capillaire de faible section (figure n° 4). A l'intérieur du ballon, l'homogénéité des dispersions est obtenue par la rotation continue d'un barreau aimanté gainé de téflon ou de verre, solidaire de celle d'un deuxième aimant entraîné par un moteur électrique à vitesse variable, placé sous l'enceinte thermostatée (voir figure n° 5).

Ces dilatomètres subissent un certain nombre de recuits thermiques effectués à 350°C ou à 250°C, suivant la nature de la gaine du barreau aimanté ; verre ou téflon. Ce traitement thermique s'est avéré nécessaire, pour stabiliser les fluctuations de capacité de l'enceinte dilatométrique au cours du temps. Pour certains verres, deux ou trois cycles de recuits sont nécessaires. Chacun des dilatomètres est alors testé pendant une période de 1 mois dans l'enceinte thermostatée maintenue à 30°C. Pour cela, on introduit de l'eau jusqu'à un repère "a", qui définit un volume de 100 cm³, puis de l'huile de silicone à un niveau quelconque. Le ménis-

que de séparation huile eau est alors repéré par une visée cathétométrique et on contrôle sa stabilité à 2/100 de mm près par rapport à un repère tracé sur la tige capillaire (repère b ou c).

Le choix du capillaire est fonction d'une part de la grandeur de l'effet volumique et d'autre part de la précision du cathétomètre de visée. Nous avons obtenu de très bons résultats avec des capillaires de 1 et 2 mm de diamètre et un cathétomètre au 1/100 mm.

Le remplissage ou le soutirage du dilatomètre s'effectue à l'aide d'une seringue de forte capacité à travers le capillaire du dilatomètre.

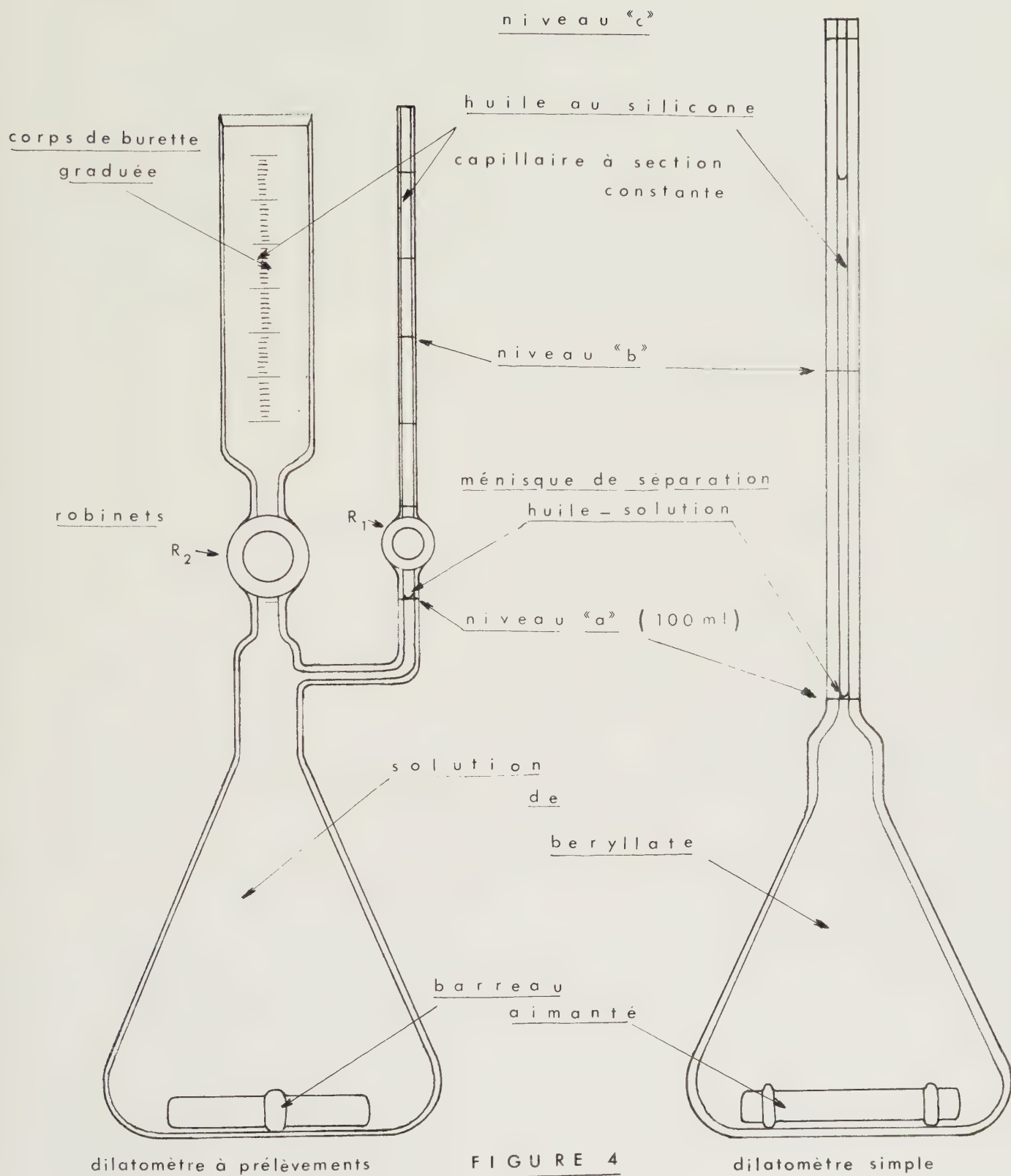
Nous avons aussi utilisé un deuxième type de dilatomètre. C'est le dilatomètre à prélèvement (figure n° 4) qui nous permet de soutirer en cours d'études des échantillonnages de solution. Il se compose d'une part, d'une tige capillaire (4 mm de diamètre) et d'autre part, d'un corps de burette gradué au 1/10 de mm. Deux robinets à boisseau (R_1 et R_2) de verre ou de téflon permettent alternativement la communication du ballon (500 cm³) avec la burette ou le tube capillaire - l'homogénéisation des solutions est assurée de la même façon que le modèle précédent par la rotation d'un barreau aimanté.

Les robinets R_1 et R_2 étant ouverts, le remplissage par le liquide jusqu'au repère "a" s'effectue de la même façon que précédemment à l'aide d'une seringue dont l'aiguille est introduite dans le boisseau de R_2 . Nous réalisons ensuite l'ajustement jusqu'au repère "b" de la burette avec de l'huile de vaseline. Le ménisque d'huile est alors en "c" dans le tube capillaire. Nous fermons R_2 et pouvons suivre l'évolution de la solution en contrôlant la position de "c" au cathétomètre.

En cours d'expérience, nous pouvons prélever une fraction de solution en fermant R_1 , en ouvrant R_2 et en soutirant à travers le boisseau R_2 la quantité désirée de solution grâce à la seringue. Le volume prélevé est celui correspondant à l'abaissement du niveau d'huile. Les robinets R_2 et R_1 sont à nouveau fermés et ouverts.

III - ENCEINTES THERMOSTATÉES

Le bain dans lequel plongent les dilatomètres et les pycnomètres doit être maintenu à température rigoureusement constante : d'où la nécessité d'une régulation de température aussi fine que possible, justifiable de la précision des mesures cathétométriques.



La plupart des appareils commercialisés répondent à ce besoin. Ils sont en général munis d'un système de régulation par tout ou rien ou par tout ou peu, asservi aux variations de volume de la colonne mercurielle d'un thermomètre à contact. Ils assurent des fourchettes de régulation de l'ordre de 1 à 2/100°C, voire moins, pour des appareils de qualité.

La stabilité de régulation de ces appareils dépend essentiellement des conditions de température du milieu extérieur. Dans une pièce non thermostatée, elle demeure très satisfaisante pour des expériences de courte durée (quelques heures seulement), dans le cas d'essais de longue durée (3 à 4 mois) nous avons pu noter des dérives de régulation de 3/10 de degré pour une plage de régulation de 2/100 de degré.

Le double objectif que nous avons dû poursuivre au cours de la mise au point de l'enceinte thermostatée est :

- faible fourchette de régulation (1 à 2/100e -°C)
- stabilité de la régulation pendant plusieurs mois.

Conditions générales de régulation en régime permanent

L'allure idéale d'une régulation de température, par tout ou rien, est celle qui correspond à des cycles de chauffage égaux à ceux de refroidissement. L'amplitude de ces cycles définit la finesse de la régulation.

En général l'apport des calories pendant la période de chauffe est tributaire de la commutation automatique de résistances électriques entières ou fractionnables. On lui associe un circuit permanent d'eau de refroidissement pour ajuster la puissance électrique dissipée à la valeur désirée.

Si pour un cycle complet de chauffage et de refroidissement on appelle :

P_1 la puissance dissipée par effet Joule dans les résistances

P_2 la puissance dissipée par le circuit annexe de refroidissement

P_3 la puissance de chaleur dissipée par l'enceinte sous forme de fuites thermiques

Le maintien de la température du bain est défini par l'égalité :

$$P_1 = P_2 + P_3$$

1/ Etude de la finesse de la régulation

La régulation est d'autant plus fine que l'amplitude des oscillations de la température autour d'une valeur moyenne et fixe, est plus faible.

La valeur de cette amplitude dépend :

a) de l'inertie du thermomètre à contact

Le liquide du bain chauffe le réservoir de verre du thermomètre, celui-ci se dilate et dans tous les premiers instants, le mercure dans le capillaire va légèrement descendre.

La compensation de cet effet entraîne une augmentation du temps de chauffe, d'où excès d'énergie calorifique dissipée par les résistances.

b) du retard dans la transmission de la chaleur de l'élément chauffant au liquide du bain

En raison de son grand pouvoir calorifique, le corps de chauffe dissipe encore la chaleur après la rupture du courant commandé par le thermomètre à contact. Le bain continue à s'échauffer un peu au-dessus de la température fixée.

La finesse de la régulation est donc d'autant plus grande que l'inertie du thermomètre à contact et celle du corps de chauffe sont plus faibles.

D'où la nécessité :

- d'utiliser des thermomètres à contact de grande sensibilité, c'est-à-dire à faible diamètre de capillaire.
- de disposer de faibles puissances de chauffage.

En conséquence le flux de perte de l'installation doit être d'autant plus faible (très bon isolement thermique). Il en est de même pour celui du débit annexe de refroidissement (très faible débit).

2/ Stabilité de la régulation

Les dérives de régulation sont dues :

- d'une part, au manque de stabilité du thermomètre à contact sous l'influence des variations de températures extérieures ;
- d'autre part, aux variations de pertes totales de l'installation en fonction de celles de la température ambiante.

a) Thermomètre à contact

Le tube capillaire de la colonne mercurielle de ce type de thermomètre est entouré d'un deuxième tube en verre ; il est donc en contact avec une colonne d'air, dont la partie supérieure est en liaison thermique avec l'air extérieur, et la partie inférieure avec le liquide du bain. Il se crée alors entre les deux tubes des courants de convection qui influencent la température du capillaire, et la mettent sous la dépendance de la température ambiante.

Pour réduire cet effet, nous immergeons au maximum le thermomètre, seule dépasse de l'enceinte sa vis de réglage. Il n'en résulte d'ailleurs aucun inconvénient de lecture, car l'enceinte est munie de doubles parois transparentes pour les besoins des mesures cathétométriques.

b) Pertes thermiques de l'installation

La puissance P_1 est constante aux variations de tension du secteur près. Par contre P_2 et P_3 ne le sont pas. La relation (1) n'étant plus valable, la régulation se déséquilibre et dérive.

La puissance P_3 est proportionnelle à la différence des températures de l'enceinte et du local.

$$P_3 = k \left(\theta_{\text{enceinte}} - \theta_{\text{ambiant}} \right)$$

Les variations relatives de P_3 peuvent devenir très importantes surtout dans le cas où la température d'enceinte est proche de la température ambiante (30°C dans notre cas). Suivant l'exposition du local, et les conditions de températures extérieures, les variations journalières de la température ambiante peuvent atteindre une dizaine de degrés dans les cas les plus défavorables.

A débit d'eau constant, les variations de P_2 sont directement proportionnelles à celles de la température d'entrée. A court terme on peut les considérer comme nulles. En effet, les variations diurnes de la température d'entrée n'excèdent jamais un ou deux dixièmes de °C.

D'après la relation (1), la condition de stabilité de la régulation est : $P_2 + P_3 = \text{constant}$. Il suffit donc pour pallier le défaut de stabilité d'opposer à toute variation de pertes de l'enceinte, une variation de P_2 . Celle-ci est obtenue grâce à une vanne de réglage montée en amont d'un débitmètre sur le circuit annexe de refroidissement.

Les relevés de dilatométrie s'effectuant de façon discontinue, il n'y a pas lieu de stabiliser continuellement la régulation. Nous nous contentons de le faire avant les mesures. Pour cela, nous avons disposé à l'intérieur de l'enceinte, un dilatomètre témoin, (volume 100 cm³) rempli d'un liquide surmonté de quelques millimètres cubes d'une huile au silicone pour en éviter l'évaporation. Une visée cathétométrique permet de repérer la position moyenne du ménisque de séparation liquide-huile. A l'aide d'un robinet à pointeau, nous réglons le débit d'eau pour que ce ménisque occupe toujours cette même position moyenne (figure n° 5).

A l'issue d'un contrôle de l'installation, nous avons pu maintenir de façon discontinue la température du bain thermostaté à 30°C $\pm$ 0,005°C, sans dérive décelable pendant trois mois.

Dans le cas de mesures continues, il y aurait lieu de prévoir une compensation automatique de pertes P_3 et P_2 . Elle pourrait consister en l'obturation ou l'ouverture d'une électrovanne, commandée par un servomécanisme simple. L'élément détecteur des fluctuations de pertes P_3 consisterait en un thermocouple différentiel dont l'une des soudures serait dans l'enceinte et l'autre au contact de l'air ambiant. Il pourrait en être de même pour les fluctuations de P_2 .

IV - CATHETOMETRE - RELEVÉ DILATOMETRIQUE

La connaissance de la contraction de volume est liée à la mesure du déplacement du ménisque de séparation huile-solution. Cette mesure s'effectue à l'aide d'un cathétomètre au 1/100 de mm.

Nous utilisons une méthode différentielle en vue de nous affranchir des erreurs dues à des dérives accidentelles de la température de l'enceinte thermostatée.

Le ménisque "c" de séparation huile-solution est repéré par rapport au même ménisque c' d'un dilatomètre témoin. Ce dernier est rempli d'une solution stabilisée de béryllate de sodium. Le coefficient apparent de dilatation volumique est alors du même ordre que celui des solutions à étudier. Toutes variations accidentelles de température de l'enceinte induisent dans chacun des dilatomètres des variations identiques de hauteur de ménisque.

Du fait des variations périodiques de température dues à la régulation, les ménisques c et c' oscillent entre deux positions extrêmes. Pour minimiser les risques d'erreurs concernant ces oscillations, il convient de repérer les ménisques dans leur position la plus haute, ou la plus basse, correspondant à la mise en chauffe

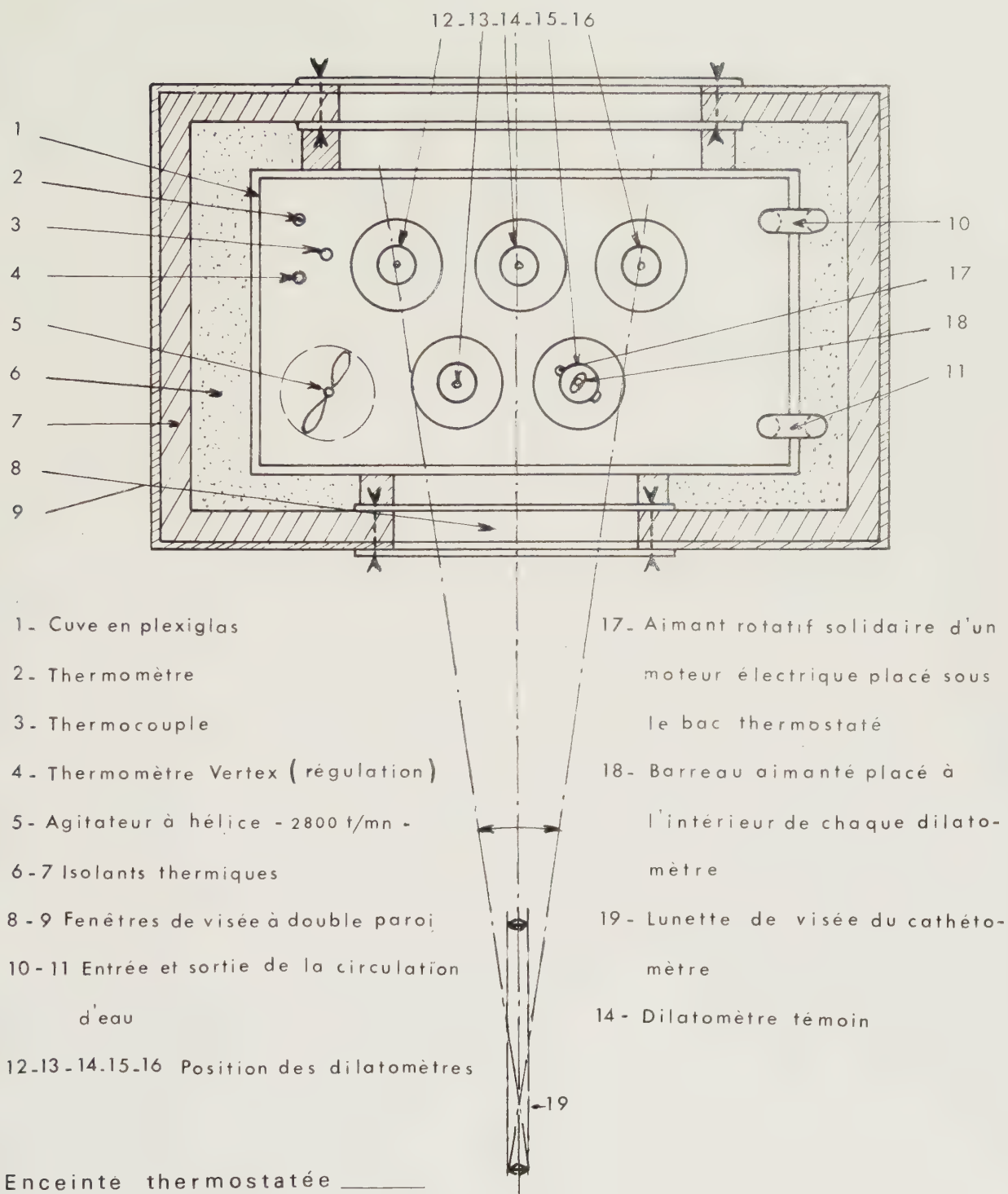


FIGURE 5

des résistances ou à leur arrêt. Moyennant cette précaution, compte tenu des erreurs de la lecture et de l'erreur sur le positionnement du ménisque c à l'instant $t = 0$, nous estimons que l'erreur absolue sur la connaissance du déplacement du ménisque n'excède jamais $20/100$ mm. L'erreur absolue maximum sur l'effet volumique est alors de l'ordre de $0,5 \text{ mm}^3$, alors que l'erreur relative est toujours faible et inférieure à $1/100$.

V - MESURES ANNEXES A LA TECHNIQUE DILATOMETRIQUE

1/ Pesée des précipités

Après soutirage, la dispersion d'hydroxyde de béryllium est centrifugée pendant une heure à $15\,000$ tours-minute. L'accélération correspondante est alors de $27\,000$ g. Dans ces conditions, la séparation des phases liquides et solides n'est efficace que pour des particules de diamètre supérieur à $1\,000 \text{ \AA}$. Après élimination de la phase liquide, l'hydroxyde est remis en dispersion dans l'eau permutterée, puis recentrifugé dans les mêmes conditions de durée et d'accélération. Cette opération est renouvelée jusqu'à ce que la phase liquide finale maintienne son pH aux alentours de 7. Le précipité est ensuite étuvé et séché à 70°C pendant une dizaine d'heures, puis pesé au $1/10$ mg.

2/ Mesure des poids volumiques

Après la première centrifugation, la phase liquide est répartie entre trois pycnomètres soigneusement étalonnés à la température d'expérience. Ces pycnomètres de 5 ml chacun, sont du type "Regnault" à bouchon rodé. Leur remplissage s'effectue jusqu'à un repère fixe tracé sur un capillaire de $0,1 \text{ cm}$ de diamètre. La précision des pesées est de $0,1 \text{ mg}$.

Dans de bonnes conditions d'expérimentation, les écarts absolus entre les trois valeurs de poids volumique, n'excèdent jamais $3 \cdot 10^{-4}$ unité. Sur deux cents mesures, l'écart moyen a été de $1 \cdot 10^{-4}$ unité. La valeur retenue pour les calculs ultérieurs est la moyenne arithmétique des trois mesures. Elle est donnée à $\pm 0,5 \cdot 10^{-4}$ unité près, relativement à une température de 30°C .

Cette précision est encore très insuffisante dans le cas particulier de la vérification expérimentale de la formule :

$$\Delta v = V(t) - V(t_0) = v_1(t_0) \left[\frac{w_1(t_0)}{w_1(t)} - 1 \right] + \left[M_s(t) - M_s(t_0) \right] \cdot \left[\frac{1}{w_s} - \frac{1}{w_1(t)} \right]$$

Compte tenu des très faibles valeurs de Δv , la vérification expérimentale nécessite une précision sur w_1 de l'ordre de 1.10^{-6} unité, précision qui ne peut être fournie par une méthode pycnométrique classique même améliorée.

VI - PREPARATION DES SOLUTIONS DE BERYLLATE DE SODIUM

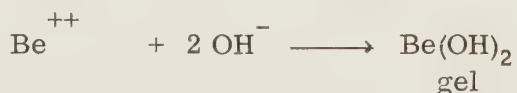
La méthode de préparation la plus simple serait l'attaque du béryllium métal par une solution de soude. Mise en oeuvre par LANASPEZE et GUITTARD dans le cas de solution d'aluminate de sodium, elle n'a conduit qu'à des insuccès dans le cas de béryllate. La réaction n'est jamais totale, même avec des solutions très concentrées en soude, et conduit très souvent à une précipitation spontanée d'hydroxyde cristallisé, précipitation accélérée par apport de chaleur.

Les autres méthodes de préparation utilisent comme réactif de départ, soit un sel du métal, le sulfate par exemple, soit un hydroxyde.

1/ A partir du sulfate (BeSO_4 , $4 \text{H}_2\text{O}$)

Mis en solution, ce sulfate (produit MERK) est transformé par attaque sodique en une suspension de gel d'hydroxyde. Ce gel peut alors soit être redissous dans un excès de soude, soit séparé et lavé, puis redissous ultérieurement par la soude.

Rappelons les équations qui régissent cette double réaction :



Mais le protocole de la préparation du gel est long et délicat. Il est nécessaire de procéder à de nombreux lavages dans des conditions bien définies, pour débarasser ce gel des ions étrangers qu'il absorbe fortement (en particulier SO_4^{--}).

La préparation de solution de béryllate à R.C.M. élevé est limitée par l'éventuelle précipitation d'un sulfate de sodium Na_2SO_4 , $10 \text{H}_2\text{O}$: précipitation par effet d'ions communs.

Remarque :

Il nous a été impossible de préparer des solutions de faible R.C.M. compris entre 1 et 2. Ces solutions sont troubles, soit que le gel est incomplètement dissous, soit qu'il se transforme directement en hydroxyde α ou β .

2/ A partir d'un hydroxyde de béryllium

Une quantité connue d'hydroxyde de béryllium est dissoute dans une solution de soude préalablement dosée dont la température est maintenue à 30°C. Ces solutions appartiennent toutes à la zone D du diagramme de FRICKE, elles sont donc stables (voir figure n° 3). Par une dilution convenable, on les transforme en solution métastable. Cette méthode de préparation est rapide et sûre, cependant elle interdit des R.C.M. $< 2,7$ dans les conditions de température où nous avons opéré. Elle conduit à des solutions chimiquement pures. L'hydroxyde β utilisé nous a été fourni par le Commissariat à l'Energie Atomique.

Il est probable qu'en procédant à la dissolution de l'hydroxyde β à une température plus élevée, on obtienne des solutions à R.C.M. plus faible.

Cependant des résultats analogues pourraient être obtenus en partant de la forme α plus soluble, ou de la forme amorphe encore plus soluble dans les solutions de soude. Nous avons effectué quelques essais probants dans ce sens.

CHAPITRE III

EVOLUTION DES SOLUTIONS METASTABLES DE BERYLLATE DE SODIUM - ETUDE CINETIQUE

Toutes les solutions appartenant à la zone B du diagramme de Fricke (figure n° 3) sont métastables à 30°C. Après une période de "vieillissement" où aucun phénomène physico-chimique notable ne se manifeste, toutes précipitent lentement la phase β de l'hydroxyde de béryllium. Un ensemencement préalable par des germes d'hydroxyde accélère le processus de décomposition des solutions.

A - EVOLUTION DES SOLUTIONS NON ENSEMENCEES

I - PERIODE DE VIEILLISSEMENT

Classiquement appelée période d'induction. La précipitation s'organise autour de centres actifs de cristallisation, ou germes. Cette phase de l'évolution ne peut être valablement étudiée qu'avec des moyens d'investigation très sensibles. La technique de diffusion de la lumière répond à ce critère.

1/ Diffusion de la lumière par les solutions métastables

Un liquide pur, une solution, une suspension de particules au sein d'un liquide, diffusent de la lumière, en particulier dans la direction perpendiculaire à celle du faisceau incident. L'intensité de la lumière diffusée est proportionnelle au carré du volume et au nombre de particules diffusantes :

$$I_{90^\circ} = k n V^2$$

L'étude expérimentale est menée avec un photogoniométriseur WIPPLER et SCHEIBLING en lumière monochromatique naturelle ($\lambda = 5\,460\text{ \AA}$). Les faits expérimentaux et leur explication sont les suivants :

a) une solution métastable préalablement centrifugée pendant une heure sous une accélération de 27 000 g, présente un effet Rayleigh, dont l'importance croît avec le temps.

Cet effet traduit l'existence de centres diffusants privilégiés et leur évolution en nombre et en volume au cours du temps.

b) En fin de période d'induction, la solution à nouveau centrifugée dans les mêmes conditions, présente un effet Rayleigh du même ordre de grandeur que celui du début de l'étude précédente. Il croît au cours du temps mais plus lentement que précédemment.

La diminution de l'effet Rayleigh, consécutive à la seconde centrifugation est sans doute due à l'élimination de centres diffusants ayant atteint un diamètre critique, correspondant au seuil d'efficacité de la séparation centrifuge (1 000 Å).

Compte tenu de l'importance de l'effet Rayleigh observé et de l'évolution ultérieure de la précipitation, il est logique d'admettre que ces centres diffusants sont déjà des suspensoïdes solides constitués de microcristallites.

2/ Durée de la période d'induction

A 30°C, pour des conditions de brassage bien définies, la durée de la période d'induction dépend essentiellement de deux paramètres : le R.C.M. initial de la solution, les conditions d'épuration centrifuge.

Nous étudierons dans un prochain paragraphe l'influence du R.C.M. Elle peut se résumer ainsi : plus le R.C.M. initial des solutions est faible, plus la période d'induction est courte et plus la précipitation macroscopique est rapide.

La durée de cette période d'induction est notablement accrue après une double centrifugation. De 7 à 10 heures pour une solution de R.C.M. 3, elle est portée à 25 heures après la deuxième centrifugation, puis reste, semble-t-il du même ordre après une troisième et quatrième centrifugation.

Dans les mêmes conditions, LANASPEZE constate aussi, au sujet des solutions d'aluminates de faible R.C.M., l'étalement de cette période d'induction, qui est portée à plusieurs centaines d'heures dès la deuxième centrifugation.

3/ Nature des germes

Les germes induisant une précipitation peuvent être d'origine très variable :

- soit qu'ils préexistent au sein de la solution. Ce sont en général des poussières, des particules cristallisées ou non, ou même des ions étrangers. Les différentes épurations centrifuges n'élimineraient que partiellement ces particules actives qui resteraient en nombre suffisant pour induire la formation nouvelle de microcristallites d'hydroxyde de béryllium.

- soit qu'ils sont formés au sein même de la solution, grâce à un mécanisme de nucléation spontanée. Certains ions béryllates pour des raisons que nous n'envisagerons pas ici, pourraient acquérir la propriété de former à tous moments, en des points privilégiés de la solution, des nucléi qui grossiraient et conduiraient progressivement au cristal d'hydroxyde.

Dans l'état actuel des connaissances sur la structure des solutions de béryllate, les deux éventualités citées, concernant la nature des germes, paraissent également probables.

II - PRECIPITATION MACROSCOPIQUE - RELEVES DILATOMETRIQUES - PROTOCOLE DE PREPARATIONS DES SOLUTIONS

Nous consacrons à l'étude de la précipitation macroscopique des développements expérimentaux nombreux, soit que nous nous intéressons aux caractères cinétiques de l'évolution des solutions métastables, soit que nous étudions les rendements pondéraux de la réaction et les caractéristiques granulométriques du précipité d'hydroxyde. Dans ce chapitre, nous abordons essentiellement la cinétique de la décomposition des solutions de béryllate au cours du temps.

Dans les mêmes conditions de température et d'épuration centrifuge, la vitesse de décomposition de solutionsensemencées ou non est liée :

- a) aux caractéristiques physico-chimiques de composition.
Ce sont, avant tout, R.C.M. et concentration en Be^{++} .
- b) à des paramètres mécaniques, tels que les conditions d'agitation.

Conditions expérimentales concernant les études cinétiques

- La température des solutions est maintenue à $30^{\circ}\text{C} \pm 1/100$ pendant la durée de l'expérimentation qui peut atteindre 2 000 à 3 000 heures.
- Pendant cette même période, la vitesse de rotation du barreau aimanté assurant un brassage continu à l'intérieur des dilatomètres est maintenue à 100 tours par minute.
- Les solutions sont alors dégazées pendant une heure sous une pression de 25 mm de mercure. Cette précaution s'est avérée essentielle pour éliminer tout effet de dégazage en cours d'expérimentation.

Au cours de cet exposé, nous dissocierons le comportement des solutions préparées à partir du sulfate de béryllium, de celui des solutions préparées directement à partir de l'hydroxyde cristallisé. Si le mode de préparation influe peu ou pas du tout sur les caractéristiques cinétiques de la décomposition, nous avons cependant relevé des différences sensibles dans l'allure des tracés dilatométriques.

1/ Cas des solutions préparées à partir de $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Elles contiennent une quantité importante d'anions solvatés ou non, tels que SO_4^{--} et de cations en excès, tels que Na^+ .

a) Evolution volumique d'une solution métastable en cours de décomposition.

- Caractéristiques initiales de la solution étudiée	{	R.C.M. : 2,5
		Concentration en Be^{++} : 0,6 mole par litre
		Volume total : $100\text{ cm}^3 \pm 0,005$ à 30°C .

Nous avons suivi l'évolution de cette solution pendant une quarantaine d'heures et noté toutes les heures la contraction volumique correspondante. La courbe 1 (figure 6), $\Delta v = f(t)$ traduit ces mesures. La courbe 2 (figure 7) dérivée de la précédente est celle des vitesses de contraction.

Nous définissons la période d'induction comme le temps pendant lequel la mesure cathétométrique ne révèle aucune évolution observable.

L'effet volumique, nul pendant quatre heures (période d'induction) croît de façon continue jusqu'à un maximum A ($t = 16$ heures), puis décroît très lentement jusqu'à un minimum B ($t = 30$ heures), alors que la vitesse maximale est atteinte

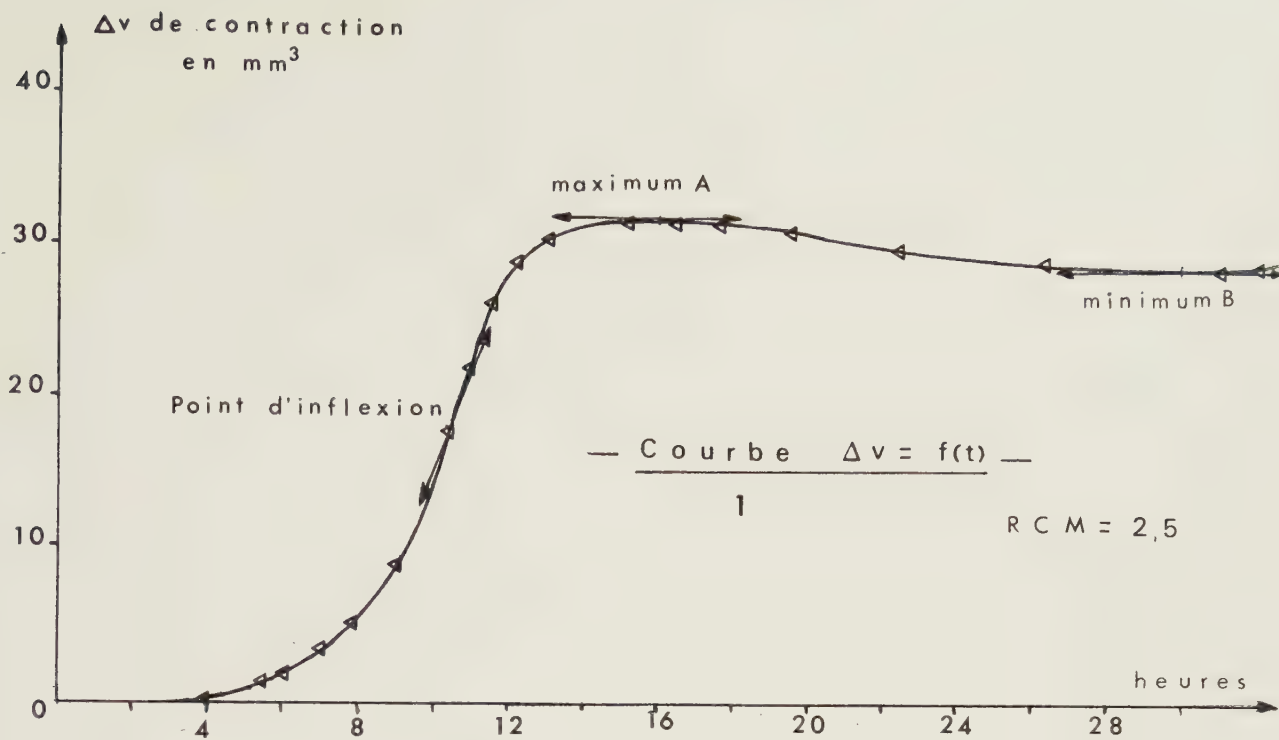


FIGURE 6

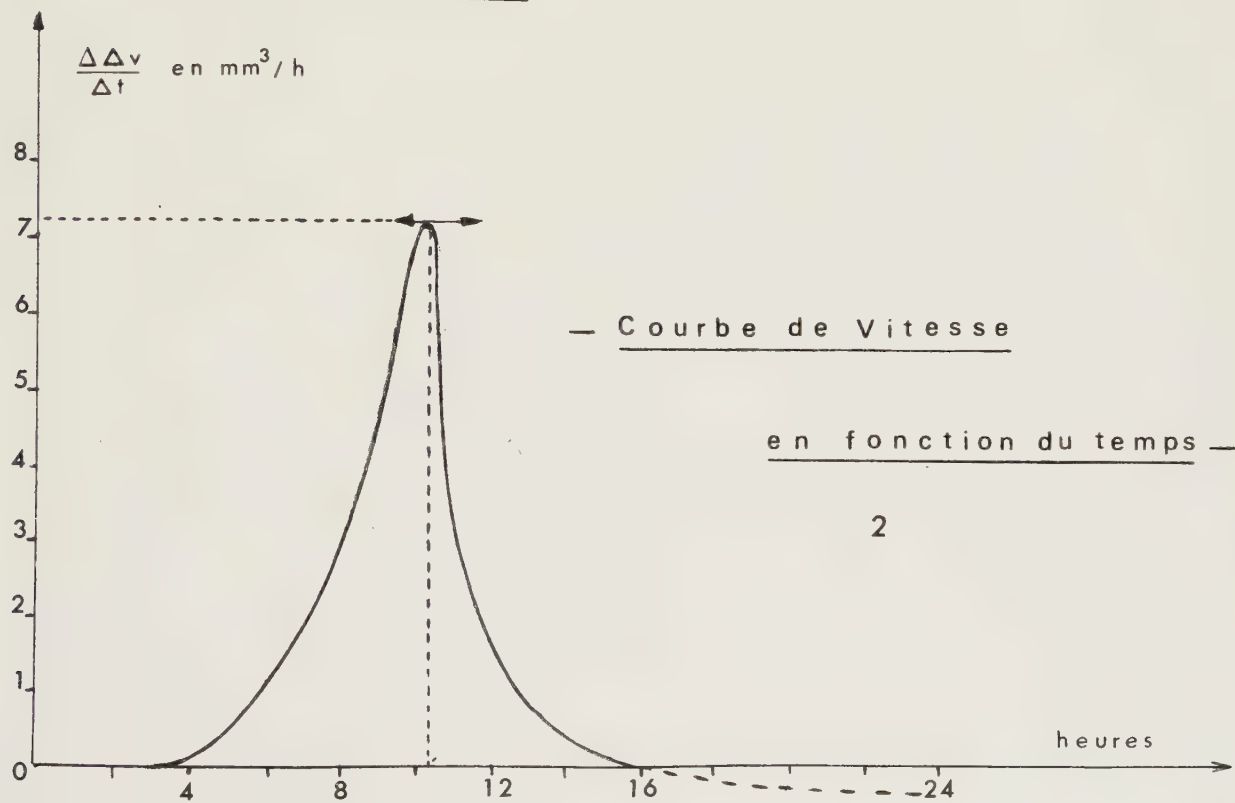


FIGURE 7

Temps heures	Δv mm ³	$\Delta \Delta v$ mm ³	Δt heures	$\Delta \Delta v / \Delta t$ mm ³ /h	Temps heures
0	0				
3	0				
4	0,25	0,25	1	0,25	4,50
5	0,50	0,56	0,5	1,12	5,25
5,50	1,06	0,70	0,5	1,4	5,75
6	1,86	1,59	1	1,6	6,50
7	3,45	1,85	0,75	2,46	7,37
7,75	6,3	3,70	1,25	2,95	8,37
9	9	6	1	6	9,50
10	15	7,2	1	7,2	10,50
11	22,2	4,2	1,5	2,8	11,25
11,50	26,4	2,2	1,25	1,76	11,87
12,25	28,6	2,2	0,92	2,05	12,70
13,15	30,8	0,4	0,83	0,49	13,57
14	31,2	- 0,75	5,5	- 0,136	16,75
19,5	30,45	- 0,70	3	- 0,235	21
22,5	29,75	- 0,75	11,50	- 0,065	26,75
31	29	- 0,60	15	- 0,040	38,50
46	28,4	- 0,80	9,50	- 0,084	51
55,50	27,60	- 0,90	18,50	- 0,048	64,75
74	26,70	+ 0,50	69	+ 0,0073	
143,35	27,2	+ 12	53	+ 0,023	
169,30	28,4				

Tableau de mesures

SOLUTION BERYLLATE R.C.M. = 2,5

en 10 h 30. Les fluctuations de volume après le maximum A sont caractéristiques des solutions métastables nonensemencées. Il est probable qu'elles correspondent à des fluctuations discontinues de la masse volumique, dues à des variations de structure de la phase liquide.

b) Influence du rapport caustique moléculaire

Les tracés dilatométriques relatifs à l'évolution de trois solutions, de concentration en $\text{Be}^{++} = 0,6$ mole par litre, mais de R.C.M. différents, 2, 3 et 5, sont représentés en coordonnées semilogarithmiques par les courbes de la figure 8.

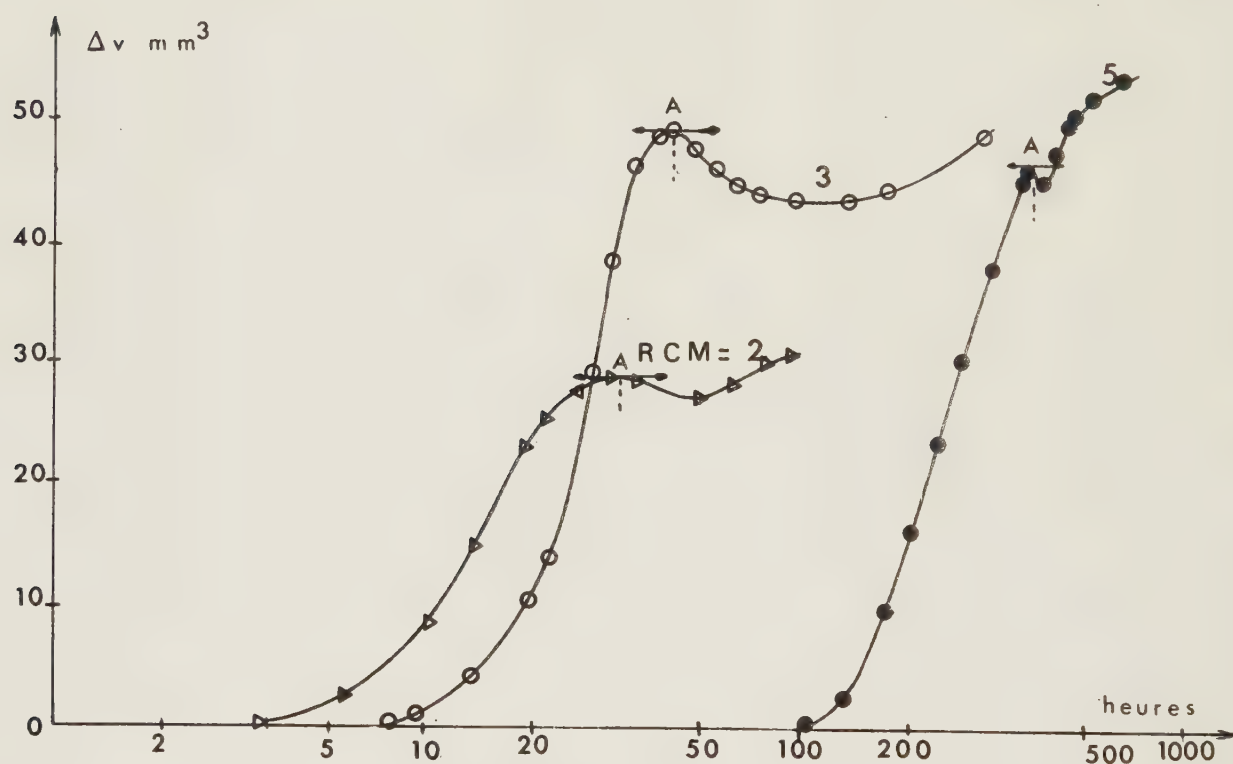


FIGURE 8

On remarque que plus le R.C.M. est élevé, plus la vitesse de contraction de volume correspondant à la décomposition des solutions est lente. C'est ainsi que la période d'induction passe de 3 h 30 pour la solution de R.C.M. 2, à 9 heures pour celle de R.C.M. 3, puis à une centaine d'heures pour celle de R.C.M. 5. De même le maximum A est atteint respectivement en 25 h, 35 h et 300 h.

D'autre part, l'effet volumique total, observé sur chacune des solutions après arrêt de l'expérience, n'est pas proportionnel à la totalité de la masse d'hydroxyde précipité. Par contre, cet effet est une fonction croissante de la masse volumique initiale des solutions, donc du R.C.M. initial de la solution. Voir tableau ci-dessous.

R.C.M.	Masse totale précipitée en g	Δv mm ³	$w_1(t_0)$ g/cm ³
2	2,45	31	1,1693
3	2,31	49	1,2039
5	1,6	53	1,2668

Nous retrouvons dans le tracé des courbes, les fluctuations de volume déjà signalées dans un paragraphe précédent ; fluctuations prépondérantes dans la période de fin de précipitation. Ces anomalies apparaîtront encore plus caractéristiques et aléatoires sur les tracés dilatométriques suivants, qui concernent une étude sur des solutions rigoureusement identiques.

c) Evolution simultanée de solutions identiques

Une solution de R.C.M. 3 et $[Be^{++}]$ égale à 0,6 mole/litre est répartie dans trois dilatomètres placés simultanément dans les mêmes conditions d'expérience.

Dès le début de l'étude, chacune des fractions a un comportement dilatométrique différent. La période d'induction est de 10 heures pour l'échantillon n° 1 et de 15 heures pour les deux autres. Par contre le maximum A est atteint pour tous les échantillons en une trentaine d'heures. (figure 9).

En fin d'étude (120 heures), l'effet volumique total observé est respectivement de 45,5 mm³ et 69 mm³, alors que les poids d'hydroxyde précipité sont pratiquement du même ordre.

Dans le cas présent, les R.C.M. initiaux sont identiques. Après mesure, il en sera de même des poids volumiques de chacune des fractions solides, alors que ceux des phases liquides présentent des différences anormales :

échantillon n° 1	1,1953 g/cm ³ $\pm$ 0,0001
échantillon n° 2	1,1961 g/cm ³ $\pm$ 0,0001
échantillon n° 3	1,1987 g/cm ³ $\pm$ 0,0001

Ces différences difficilement imputables aux techniques de mesures, seraient liées selon nous, à une variation de structure de la phase liquide au cours de la réaction. Nous avons vu dans le chapitre I (page 8) que la structure des solutions de béryllate ne pouvait être définie de façon certaine : c'est soit une structure fixe à ions simples, soit une structure variable à ions polynucléés. Pour traduire les anomalies volumiques constatées on peut invoquer, non seulement la formation de macroions, mais également l'apparition d'un précipité mal organisé après un certain temps de précipitation de phase β bien organisée. Cependant les mesures de masse volumique effectuées sur le précipité ne paraissent pas confirmer cette hypothèse.

Par contre il est possible que la présence d'ions étrangers, en quantité importante, puisse perturber l'allure et la grandeur des effets volumiques observés.

Nous avons effectué un dosage du silicium, sur la phase liquide d'une solution de R.C.M. initial 3 (concentration initiale en Be^{++} 0,6 mole/litre), maintenue à 30°C sous brassage continu pendant 6 000 heures dans un des dilatomètres en verre Pyrex. L'analyse quantitative selon une méthode améliorée par KONIG (41), révèle une concentration maximum de $1,5 \cdot 10^{-2}$ mole de Si par litre de solution.

Le silicium, provenant des parois du dilatomètre, passerait en solution sous forme de silicate de sodium. Compte tenu de sa faible concentration par rapport au béryllium initial, il ne paraît pas responsable des anomalies volumiques signalées plus haut.

Par ailleurs nous n'avons pas tenu compte du rôle des ions solvatables, tels que SO_4^{--} . Afin de nous affranchir, en grande partie de leur éventuelle perturbation, nous avons préparé une série de solutions totalement exemptes d'anions SO_4^{--} .

Ce sont les solutions préparées directement à partir de l'hydroxyde de béryllium.

2/ Cas des solutions préparées à partir de l'hydroxyde β

Nous ne reviendrons pas sur le protocole de préparation de telles solutions, protocole déjà exposé (chapitre II).

- Evolution simultanée de solutions identiques

Les caractéristiques de R.C.M. et $[\text{Be}^{++}]$ sont identiques aux solutions précédentes R.C.M. = 3 et $[\text{Be}^{++}]$ 0,6 mole/litre.

Les trois tracés dilatométriques 1 - 2 - 3 (figure 10) correspondant à l'évolution de trois fractions d'une même solution sont encore différents les uns des autres. Pour deux d'entre eux, l'étude a été poursuivie pendant plusieurs milliers d'heures.

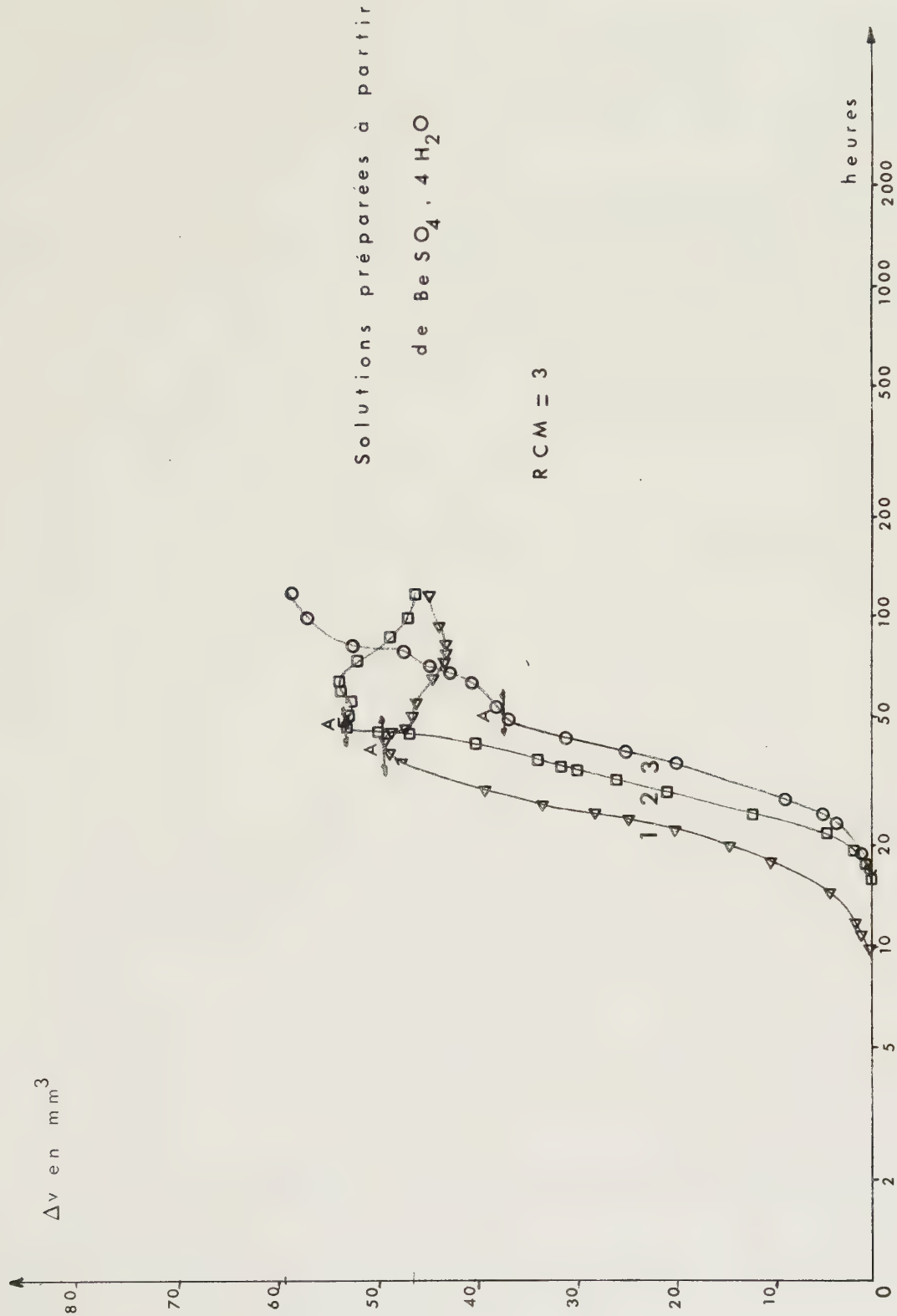


FIGURE 9



FIGURE 10

Les observations exposées sont encore valables pour la période de croissance continue de l'effet volumique (jusqu'au maximum A atteint aussi en 30 heures). Cependant les courbes paraissent plus régulières. Après ce maximum A, elles se différencient très nettement sauf en un point remarquable atteint en 130 heures, et dont nous confirmerons l'existence par la suite.

L'échantillon n° 2, contrairement aux deux autres a un tracé très régulier, continuellement croissant. La présence d'un palier d'une trentaine d'heures pourrait indiquer que la réaction de décomposition s'effectue en deux étapes distinctes. Mais cette interprétation est difficilement conciliable avec l'allure des tracés 1 et surtout 3. Ce dernier (interrompu pendant mille heures) possède plusieurs maxima et minima. En fait ces courbes ne représentent pas des cinétiques de réaction, classiquement définies par rapport à la masse partielle d'un de ses composants, mais une cinétique de l'effet de volume. Le fait que la vitesse de contraction puisse prendre des valeurs négatives, et correspondre à une dilatation volumique, ne fait que traduire l'évolution différentielle de chacune des phases constituant le système.

L'effet de volume concernant les fluctuations de volume de la phase liquide (variations du degré de condensation d'une structure polynucléée par exemple) peut l'emporter en valeur absolue sur l'effet solidaire de la précipitation massique du $\text{Be}(\text{OH})_2$ β , sans que l'ordre de la réaction en soit modifié.

III - CONCLUSIONS

En conclusion de cette première partie, concernant l'évolution des solutions de béryllate de sodium, nonensemencées, nous pensons que les anomalies observées au cours de nos études cinétiques, traduisent une organisation variable de la structure de la phase liquide. Par contre il est possible que la réaction de décomposition de solutions de béryllate, soit bien définie à certaines étapes de l'évolution ; l'existence d'un point caractéristique le prouverait.

B - EVOLUTION DES SOLUTIONS ENSEMENCEES - ETUDE DILATOMETRIQUE

Les études précédentes concernaient des solutions de béryllate de sodium, partiellement épurées de leurs germes par sédimentation centrifuge. La décomposition de ces solutions était alors lente et précédée d'une période d'induction, de durée variable avec le R.C.M. initial. Elle peut être notablement accélérée par l'addition en quantité suffisante d'amorces cristallines de nature convenable

(procédé Pechiney). La littérature ne fournit aucune donnée sur les caractères cinétiques de cette réaction.

Il est probable que le rôle des germes consiste à favoriser le travail de formation des nouveaux cristaux. Les solutions nonensemencées peuvent facilement se maintenir en état métastable, car la formation spontanée du germe est lente et difficile. De même la structure et la texture des germes introduits doivent jouer un rôle important dans l'augmentation de la vitesse de décomposition.

En fait, nous nous bornerons, au cours de cet exposé expérimental, à montrer l'influence de la quantité de germes d'hydroxyde β introduits. Par ailleurs des essais qualitatifs nous ont permis de constater que des germes de nature différente, hydroxyde de zinc ou d'aluminium et même des oxydes anhydres tels que : Al_2O_3 , accélèrent la réaction de décomposition comme l'hydroxyde de béryllium β .

Nature des amorce

La semence choisie est un hydroxyde β , fourni par le Commissariat à l'Energie Atomique. Sa surface spécifique est de $19 \text{ m}^2/\text{g}$ (méthode B.E.T.) et de $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$ déduite des données granulométriques. Il est probable que le désaccord entre ces deux mesures est dû à la porosité des microcristallites.

Taux d'ensemencement

Nous définissons la quantité de germes introduits, par le taux d'ensemencement : c'est le rapport exprimé en pour cent, de la masse de germe introduite dans un litre de solution initiale, à la moitié de la masse théorique d'hydroxyde de béryllium contenu dans ce volume.

Nature des solutions

Toutes les solutions dont nous envisageons l'étude, sont directement préparées à partir de l'hydroxyde β . Avant d'être ensemencées, elles sont toutes centrifugées puis dégazées suivant le protocole déjà cité.

1/ Evolution d'une solution ensemencée - Etude dilatométrique

- Caractéristiques de la solution $\left\{ \begin{array}{l} \text{R.C.M.} = 3; \text{Be}^{++} 0,6 \text{ mole par litre} \\ \text{taux d'ensemencement } 5 \% \end{array} \right.$

Comparé à ceux de la figure 10 le tracé dilatométrique de cette solution appelle les observations suivantes (figure 11) :

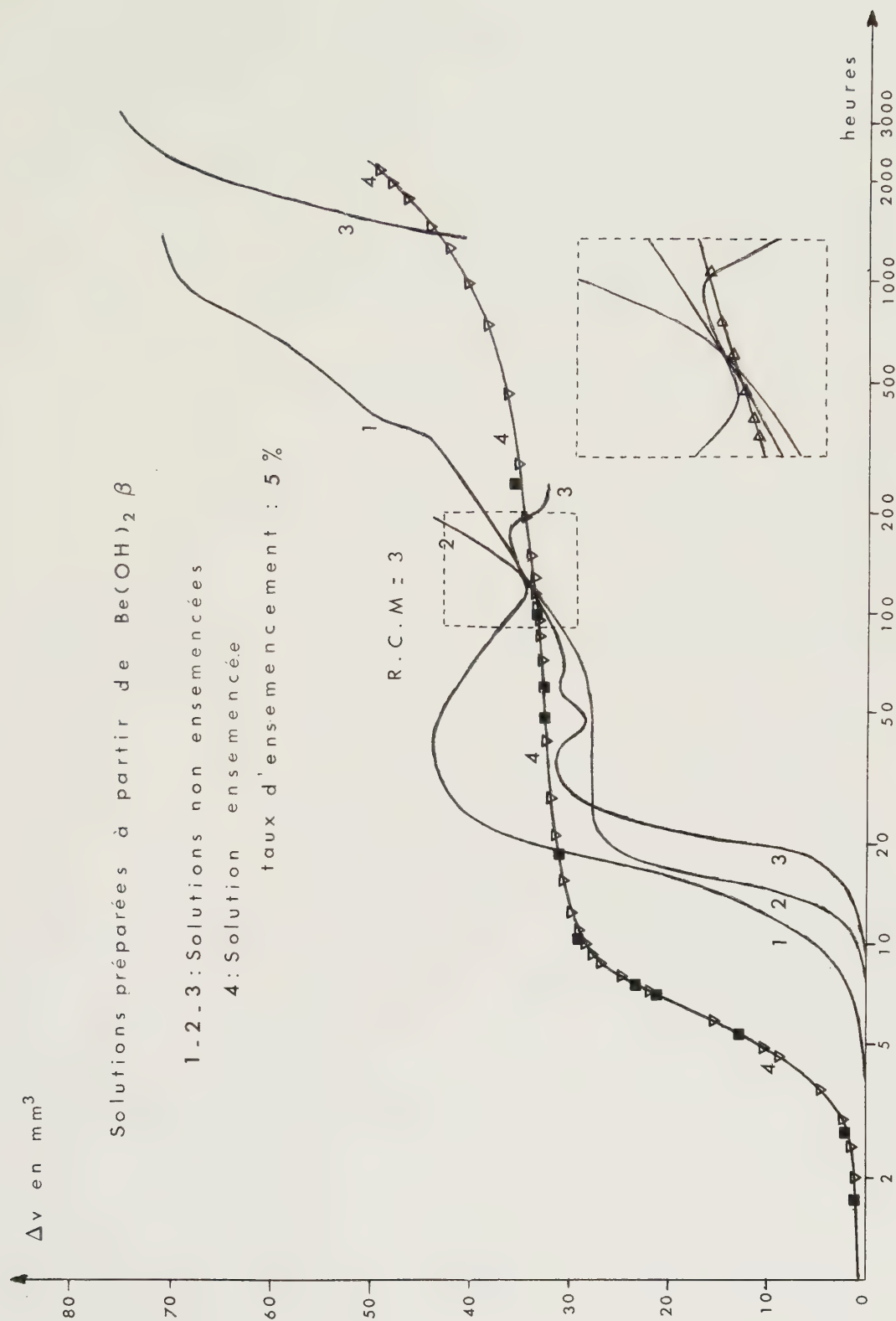


FIGURE 11

- a) la période d'induction est très courte (moins d'une heure)
- b) l'effet volumique est continuellement croissant. Sa croissance est beaucoup plus rapide. Aucune des fluctuations de volume caractéristiques des solutions nonensemencées n'apparaît.
- c) l'existence d'un point remarquable est confirmée.

D'autre part le tracé d'une deuxième solution identique à la première est confondue aux erreurs expérimentales près avec le premier tracé.

2/ Correspondance entre les données dilatométriques et les caractères cinétiques de la précipitation

La réaction de décomposition d'une solutionensemencée est autocatalytique. L'allure de son tracé dilatométrique le confirme. Mais la détermination des caractères cinétiques de la réaction, plus particulièrement la constante de vitesse, n'est possible qu'à partir de données relatives aux variations de masse ou de concentration de l'un des composants. Dans ce but, nous avons cherché à établir pour ce type de solution, la relation expérimentale reliant la masse d'hydroxyde précipité et l'effet volumique, relation qu'autoriserait la parfaite superposition des tracés dilatométriques, relatée plus haut.

Deux protocoles expérimentaux ont été mis en oeuvre. Malheureusement les résultats qu'ils ont fournis sont entachés d'erreurs pouvant atteindre 15 %.

a) Méthode du prélèvement

A intervalles de temps égaux, après lecture de l'effet volumique Δv , un volume connu (100 cm^3) de suspension est soutiré d'un dilatomètre à grand volume (500 cm^3) spécialement conçu pour permettre des prélèvements (voir description chapitre II). La séparation des deux phases a lieu par sédimentation centrifuge. Puis le précipité lavé, séché est pesé. Mais les prélèvements se sont révélés très hétérogènes : 10 prélèvements, effectués de façon identique, sur une suspension stabilisée d'hydroxyde, accusent une dispersion de 13 % sur la masse recueillie. Par ailleurs cette méthode contraint à des corrections de Δv observé, car le volume réactionnel varie après chaque prélèvement.

b) Méthode d'échantillonnage

Une solutionensemencée est également répartie dans une série de dilatomètres simples (100 cm^3). A intervalles de temps égaux, on procède à la mesure de Δv , puis à celle de Δm en soutirant la suspension de l'un des dilatomètres et en la centrifugeant dans le minimum de temps. Mais l'évolution de la solution se

poursuit pendant les opérations de soutirage et de centrifugation conduisant à un excès de précipité. Dans notre cas, l'erreur calculée sur Δm a pu atteindre 15 % quand la vitesse de décomposition est maximum.

Dans l'avenir nous nous proposons d'améliorer cette deuxième technique en perfectionnant la méthode d'échantillonnage, en augmentant l'efficacité de la séparation centrifuge, tout en diminuant très notablement le temps consacré à ces deux opérations.

3/ Influence du taux d'ensemencement

La solution étudiée a pour caractéristiques un R.C.M. égal à 3 et une concentration Be^{++} égale à 0,84 mole/litre. Le taux d'ensemencement est compris entre 15 % et 0 %.

Chaque échantillon a permis les tracés dilatométriques 1, 2, 3, 4, 5 (figure 12) correspondant respectivement à des taux de 14,3 %, 7,10 %, 3,01 %, 1,51 % et 0 %.

Nous portons en ordonnées, d'une part le temps correspondant à la durée de la période d'induction, d'autre part le temps au bout duquel la vitesse de contraction est maximum (point d'inflexion), en fonction du taux d'ensemencement (figures 13-14). D'après ces deux courbes, nous remarquons une augmentation très notable de la vitesse de contraction (par voie de conséquence, de la vitesse de décomposition) et une très nette diminution des différents temps d'induction pour des taux d'ensemencement croissants.

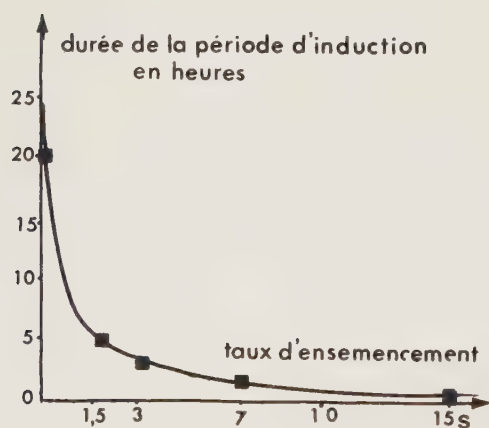


FIGURE 13

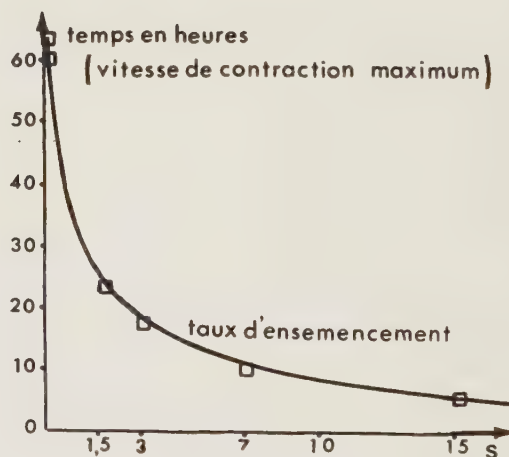


FIGURE 14

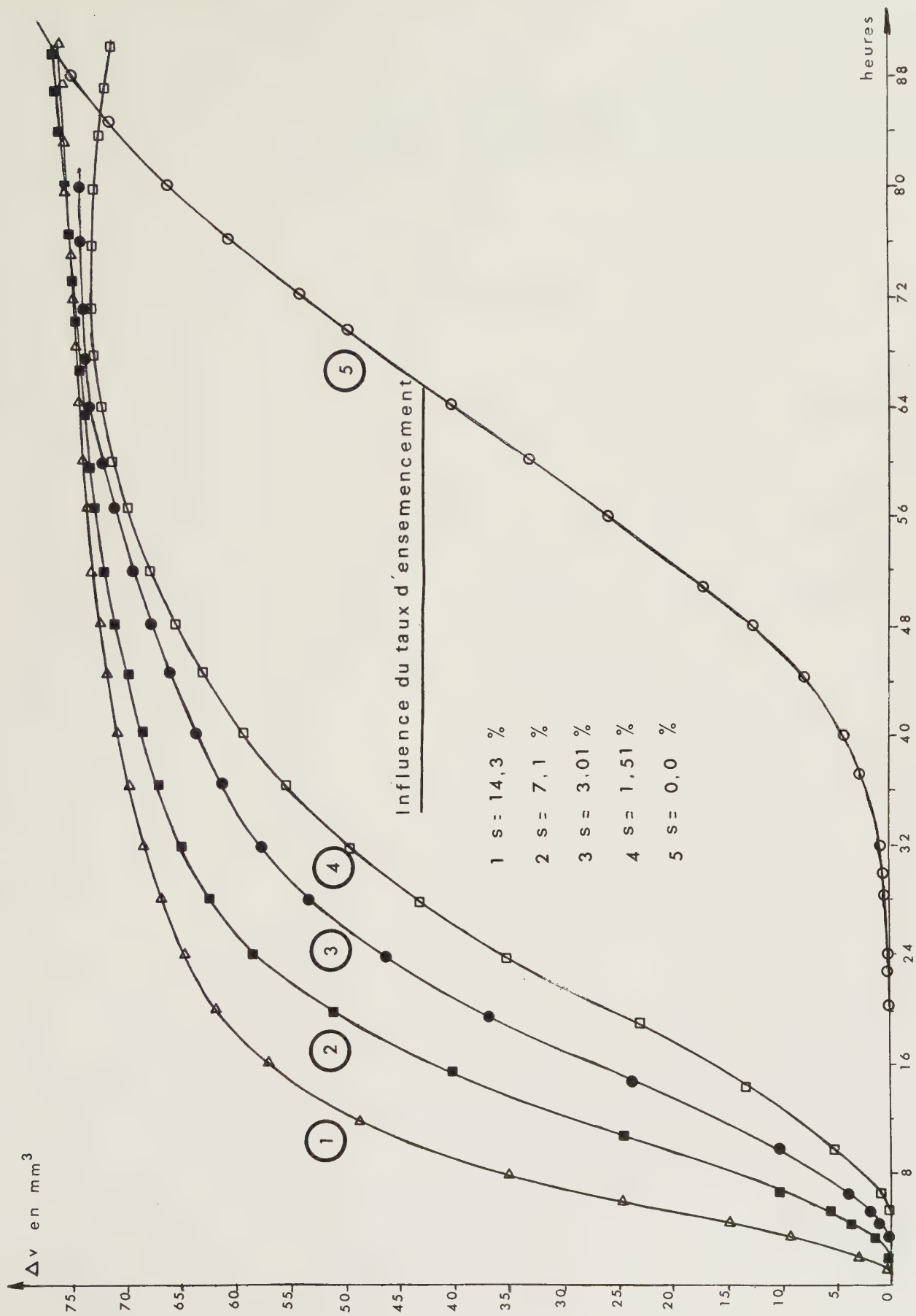


FIGURE 12

Nous avons remarqué, d'autre part, que des faibles taux d'ensemencement ($\leq 5\%$) se traduisaient par une évolution volumique de la solution (en fin de réaction $t > 100$ h), apparemment aussi aléatoire que celle d'une solution non ensemencée.

C - CONCLUSION

En conclusion de ce chapitre, nous rapportons un propos de DESCHAMPS (42) : "L'inconvénient principal de la technique dilatométrique est la difficulté que l'on éprouve parfois à lier les variations de volume à celles des concentrations".

Cette réserve résume parfaitement les aléas que nous avons rencontrés au cours de cette étude, et explique en grande partie l'absence de développements cinétiques au sens classique du mot. Il est possible, cependant que de nouvelles données, nous permettent ultérieurement d'expliquer nos résultats, de les traduire en termes cinétiques classiques, et de caractériser le comportement structural des solutions de béryllate de sodium.

CHAPITRE IV

LE PRECIPITE D'HYDROXYDE DE BERYLLIUM

I - SA NATURE

1/ Précipité obtenu par vieillissement naturel ou par ensemencement d'une solution de béryllate de sodium à 30°C.

Les clichés Rx, exécutés avec la raie $K\alpha$ du cuivre ont tous mis en évidence la forme β de l'hydroxyde. Nous avons consigné dans le tableau suivant les données cristallographiques déduites de l'un de nos clichés, en comparaison de celles fournies par la littérature : SEITZ (43).

Résultats expérimentaux		Be(OH) ₂ β (44)		
Distances Å réticulaires	Intensité relative des raies	Distances Å réticulaires	Intensité relative	Plan (h k l)
3,81	très forte	3,93	90	110
2,94	forte	3,80	80	011
2,78	forte	2,94	70	111
2,38	très forte	2,78	60	021
2,26	moyenne	2,38	100	121
2,19	forte	2,26	40	002
		2,19	60	210
		2,15	10	012
2,09	faible	2,08	20	130
2,03	moyenne	2,03	40	102

2/ Précipité obtenu par nucléation à basse température

Les solutions de béryllate de sodium métastables, soumises à une trempe brutale dans l'azote liquide, précipitent très rapidement après retour à la température ambiante, un hydroxyde de béryllium. L'analyse aux RX révèle qu'il s'agit d'une forme amorphe.

Ce fait expérimental est à rapprocher de celui signalé par LANASPEZE : il constatait dans les mêmes conditions opératoires la précipitation de l'hydrargillite au sein de solutions métastables d'aluminate de sodium. Ainsi dans certaines conditions, un cycle de congélation et dégel peut s'accompagner de transformations irréversibles conduisant à la formation de nucléi, puis de germes, catalyseurs de la précipitation spécifique d'hydroxyde amorphe (au lieu de l'hydroxyde β sous des conditions normales de vieillissement.)

II - RENDEMENT DE LA PRECIPITATION

Il est possible de calculer le rendement idéal de précipitation à partir du diagramme de FRICKE (figure 15). Le tableau ci-dessous résume, en fonction des types de solutions, toutes de R.C.M. 3, les rendements expérimentaux obtenus et les rendements idéaux relatifs à une température de 30°C.

N° d'essai	SOLUTIONS R. C. M. 3					
	préparées à partir de BeSO ₄ , 4 H ₂ O		préparées à partir de Be(OH) ₂ β non ensemencées		préparées à partir de Be(OH) ₂ β ensemencées	
	rendement expérimental après 100 h	rendement idéal	rendement expérimental après 200 h	rendement idéal	rendement expérimental après 100 h	rendement idéal
	1	89,2 %	92 %	82,1 %	92,3 %	73,8 %
2	90,2 %	92 %	79,4 %	92,3 %	74,3 %	85,6 %
3	90,8 %	92 %			75,1 %	

Les rendements expérimentaux sont difficilement comparables les uns aux autres, car la durée de la réaction n'est pas la même pour chacun des types d'échantillons. Cependant après une centaine d'heures de réaction, les solutions préparées à partir de sulfate de béryllium, ont des rendements expérimentaux très

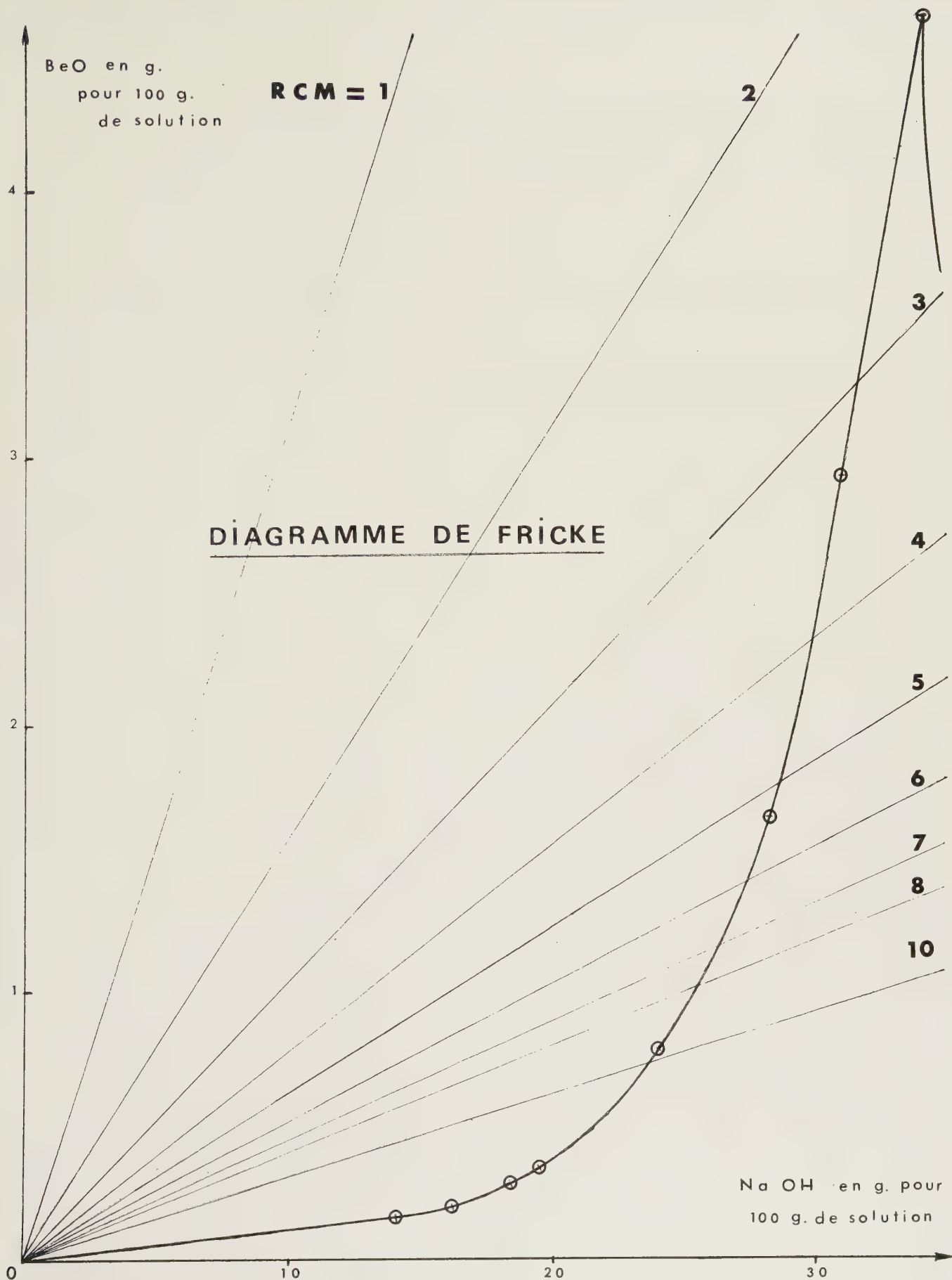


FIGURE 15

proches du rendement idéal. Il est probable que le précipité obtenu dans ces conditions soit pollué par des inclusions, en particulier de BeSO_4 , ainsi que le montre BERTHIER (1). La présence de composés étrangers expliquerait le haut rendement pondéral de ce type de solution.

III - VERIFICATION EXPERIMENTALE DE LA FORMULE DILATOMETRIQUE

Etablie au début du chapitre II, la formule reliant l'effet volumique à la masse précipitée et aux variations de masse spécifique de la phase liquide, n'est valable que dans le cas où les phases liquides et solides ont une structure définie et stable.

C'est le cas des solutions d'aluminate de sodium, qui précipitent l'hydrargilite ou la bayerite. Dans ce cas précis, la formule

$$\Delta v = v_l(t_0) \left[\frac{w_l(t_0)}{w_l(t)} - 1 \right] + \left[M_s(t) - M_s(t_0) \right] \left[\frac{1}{w_s} - \frac{1}{w_l(t)} \right]$$

est vérifiée à moins de 2 % ainsi qu'en témoigne la comparaison de l'effet de volume calculé à partir des données expérimentales, avec celui réellement observé.

$M_s(t) - M_s(t_0)$	$w_l(t_0)$	$w_l(t)$	Δw_l	w_s	Δv calculé	Δv observé
19,5 g	1,240	1,186	0,054	2,42	3,83 cm ³	3,92 cm ³

Il en est tout autrement pour les solutions de béryllate où le rapport $\frac{\Delta v_{\text{cal}}}{\Delta v_{\text{obs}}}$ peut varier entre les valeurs 0,3 et 2, ainsi qu'en témoigne le tableau ci-dessous relatif à deux solutions de R.C.M. 3 et de concentration en $[\text{Be}^{++}]$ 0,6 mol.litre.

$M_s(t) - M_s(t_0)$ en g	$w_l(t_0)$	$w_l(t)$	Δw_l	w_s	Δv calculé en mm ³	Δv observé en mm ³
2,312	1,2040	1,1954	0,0086	1,924	13	44,2
2,212	1,2011	1,1936	0,0075	"	73	46,9

La cause de cet échec réside dans l'imprécision des mesures de poids spécifiques de la phase liquide, en regard des faibles variations volumiques. En effet la différence en cause $w_1(t) - w_1(t_0)$, n'est connue qu'à 2.10^{-4} unité près, alors qu'elle devrait l'être à 2.10^{-6} près pour que l'erreur sur l'effet volumique calculé soit du même ordre que celle de la mesure expérimentale de Δv . Nous n'avons pu satisfaire à cette exigence malgré toutes les précautions expérimentales dont nous nous sommes entourés au cours de nos très nombreux essais.

Par ailleurs, cet échec nous interdit pour le moment, toute spéculation hâtive concernant les variations de structure, dont nous avons souvent fait état dans le chapitre précédent, pour expliquer les anomalies des cinétiques de contraction.

IV - CROISSANCE ET EVOLUTION DES CRISTALLITES DE $\text{Be}(\text{OH})_2$ PRECIPITES AU SEIN DE SOLUTION DE BERYLLATE DE SODIUM

L'étude de l'évolution des cristallites d'hydroxyde de béryllium en fonction du temps de réaction, du R.C.M. initial de la solution, de la texture et de la masse de semence introduite est déduite des courbes de répartition granulométrique en fonction de chacun de ces paramètres, et de clichés pris au microscope optique.

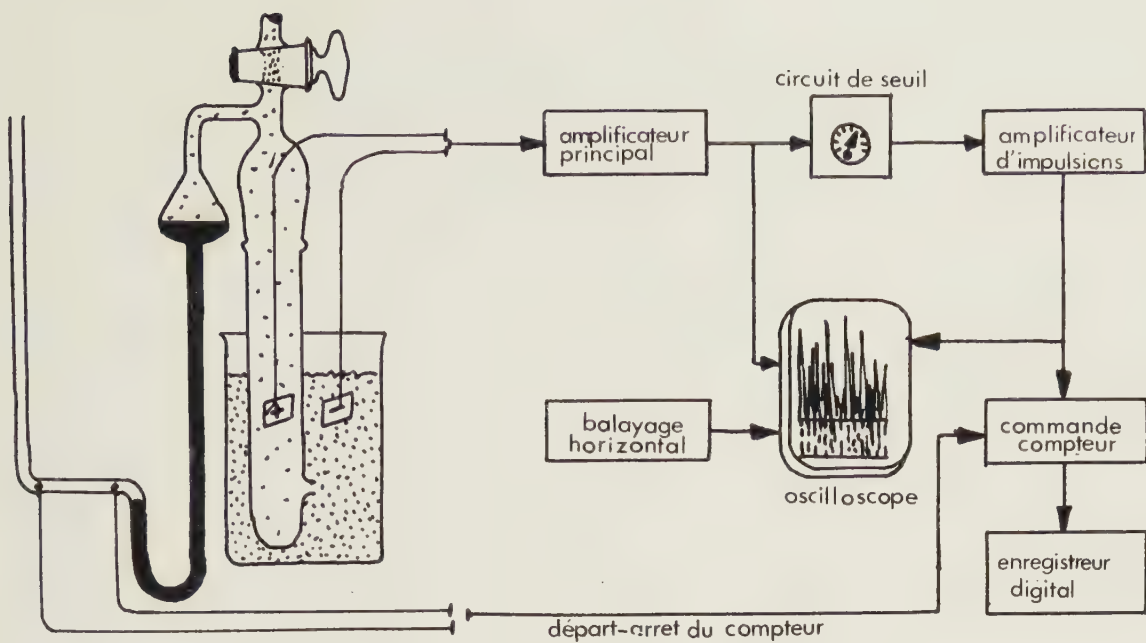
A - REPARTITION GRANULOMETRIQUE

Le comptage et la mensuration des cristallites s'effectuent rapidement grâce à un appareil récemment introduit sur le marché français.

1/ Le compteur Coulter : son principe, ses performances

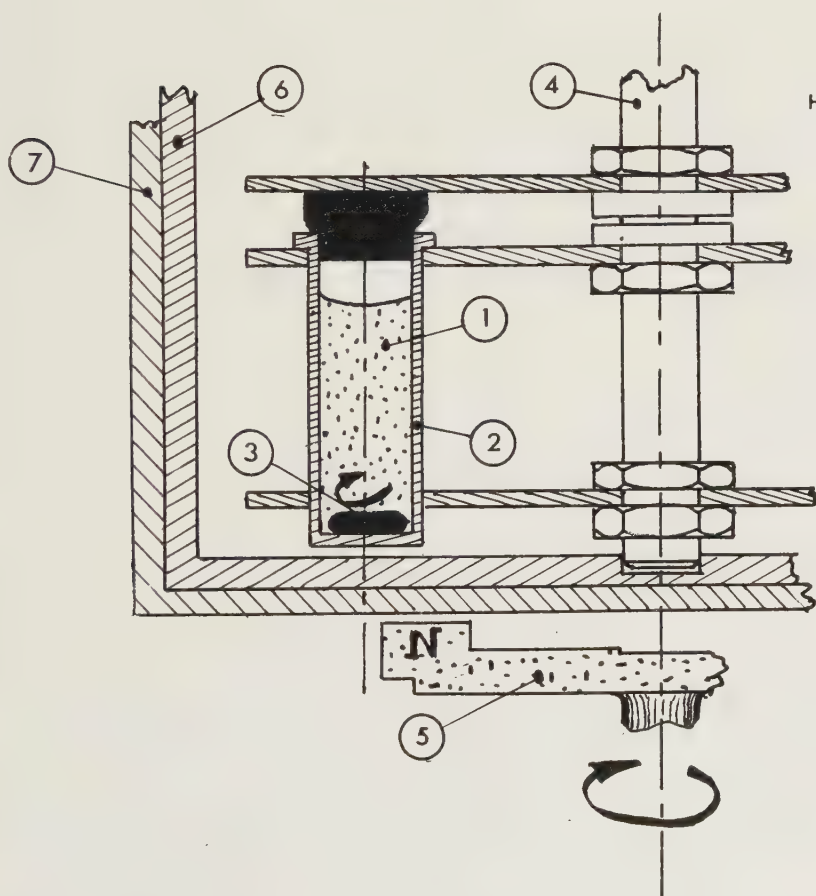
Les particules mises en suspension dans un électrolyte approprié (eau 40 g ; glycérine 100 g ; NaCl 40 g) passent à travers un orifice de diamètre connu. Deux électrodes sont disposées de part et d'autre de l'orifice. Quand une particule traverse ce dernier, elle prend la place de son propre volume d'électrolyte, modifiant momentanément la valeur de la résistance entre électrodes (figure 16). L'amplitude de l'impulsion ainsi produite est proportionnelle d'une part au gain de l'amplificateur introduit dans le circuit de comptage, d'autre part à l'intensité du courant, et enfin au volume propre de la particule.

Ces impulsions amplifiées sont envoyées dans un circuit à seuil réglable, pour discriminer celles supérieures ou inférieures au seuil choisi. Elles sont visibles sur l'écran d'un oscilloscope sous forme de pointes verticales. Par comptages successifs pour des seuils et des courants croissants, on obtient le nombre



COMPTEUR COULTER

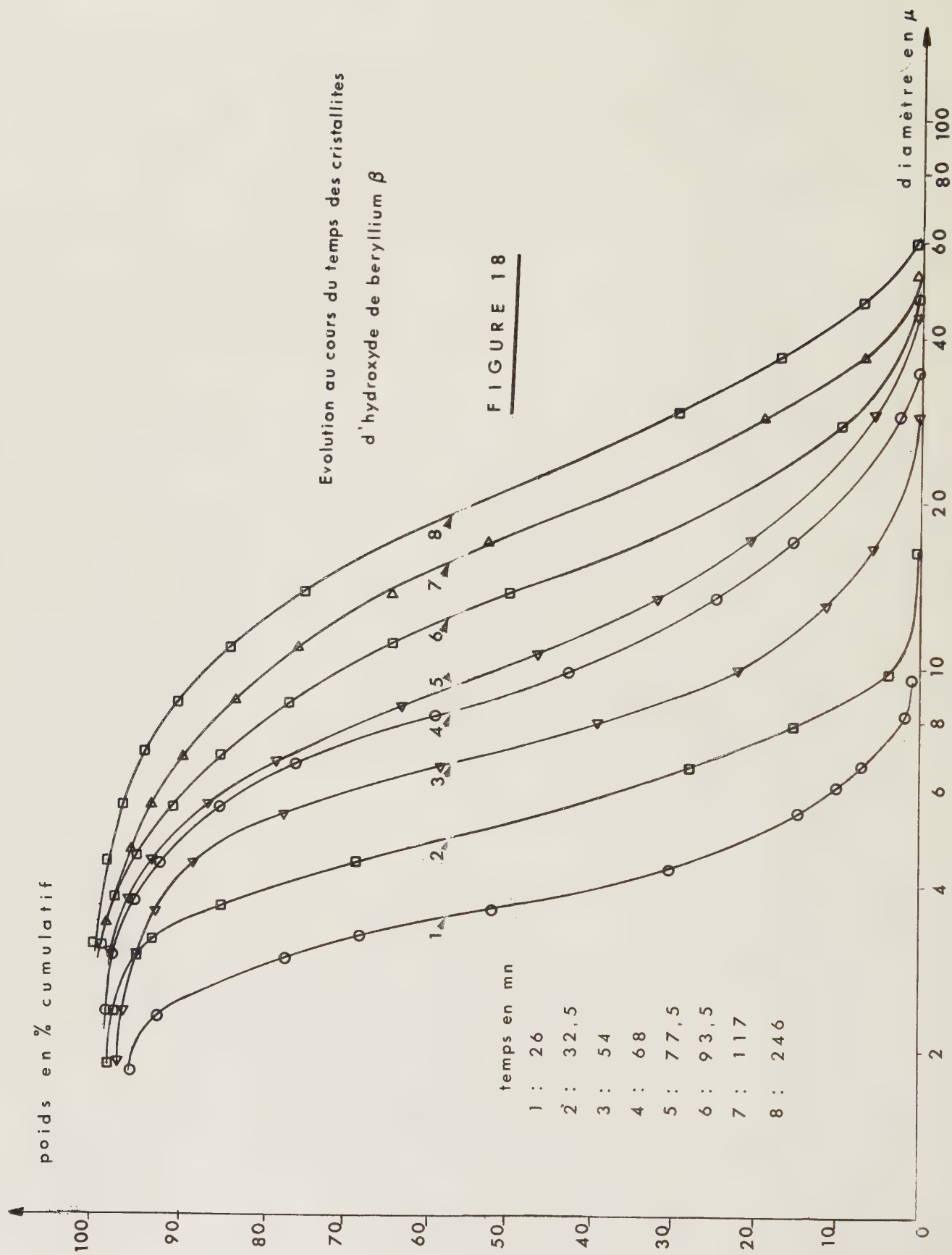
FIGURE 16



- 1 Solution de beryllate
- 2 Tube à essai
- 3 Agitateur magnétique
- 4 Porte-tubes
- 5 Aimant tournant
- 6 Bac
- 7 Ecran thermique

DISPOSITIF AGITATEUR

FIGURE 17



de particules contenues dans les volumes identiques de suspension, relatif à une gamme de dimensions de plus en plus large. La représentation graphique généralement adoptée après différentes corrections, en particulier celle due aux passages en coïncidence de deux ou plusieurs particules, traduit le poids cumulatif en % par rapport à une dimension donnée.

La gamme de dimensions mesurées, est donnée par un étalonnage préalable effectué sur une suspension monodimensionnelle (pollen de noisetier: 26μ moyen). La sensibilité des mesures est fonction du diamètre d'ouverture de l'orifice. Pour la tête de 100μ que nous avons utilisée, la gamme de mesure est comprise entre 2μ et 50μ environ. Les têtes de faibles diamètres (30μ) et moins sont d'une utilisation beaucoup plus laborieuse, à cause du risque d'obturation de l'orifice par des poussières difficilement éliminables, ou par les plus grosses particules.

2/ Méthode de préparation des échantillons

Quelle que soit l'étude envisagée, le protocole et les conditions de préparation des échantillons restent inchangés. Les différents échantillons évoluent séparément les uns des autres au sein de 10 tubes à essais disposés en couronne sur un porte-tube spécial. A l'intérieur de chaque tube un petit aimant (gainé de téflon) est entraîné périodiquement par la rotation d'un autre aimant placé sous le thermostat d'expérience (figure 17). Au moment voulu, le contenu d'un ou de plusieurs tubes est centrifugé pendant un quart d'heure sous une accélération de 27 000 g. Puis les deux phases liquides et solides sont séparées par simple décantation.

Pour la mesure granulométrique, la phase solide est remise en dispersion par ultra-sons au sein du mélange eau-glycérine-chlorure de sodium (fréquence 22 Kc, durée 3 minutes). Après une dilution convenable, l'échantillon est prêt à être analysé au compteur Coulter.

3/ Evolution au cours du temps des cristallites d'hydroxyde de béryllium β au sein d'une solution métastable non ensemencée

La solution choisie est une solution de R.C.M. 3 de mêmes caractéristiques que les précédentes, c'est-à-dire Be^{++} 0,6 mole/litre. La température du thermostat est fixée à 30°C .

L'analyse a porté sur huit échantillons. Les courbes de répartition granulométrique déduites des mesures au compteur Coulter sont celles de la figure 18. L'ordonnée, en échelle linéaire, représente le pourcent en poids de particules inférieures à une taille donnée. L'abscisse en microns est traduite en échelle logarithmique. L'ensemble des courbes représente l'évolution massique d'une fraction ou de la totalité du précipité au cours du temps.

La transformée de chacune de ces courbes en échelle Log-Probabilité (figure 19) est sensiblement une droite. La distribution des particules, quel que soit l'échantillon considéré serait donc une distribution Log-normale.

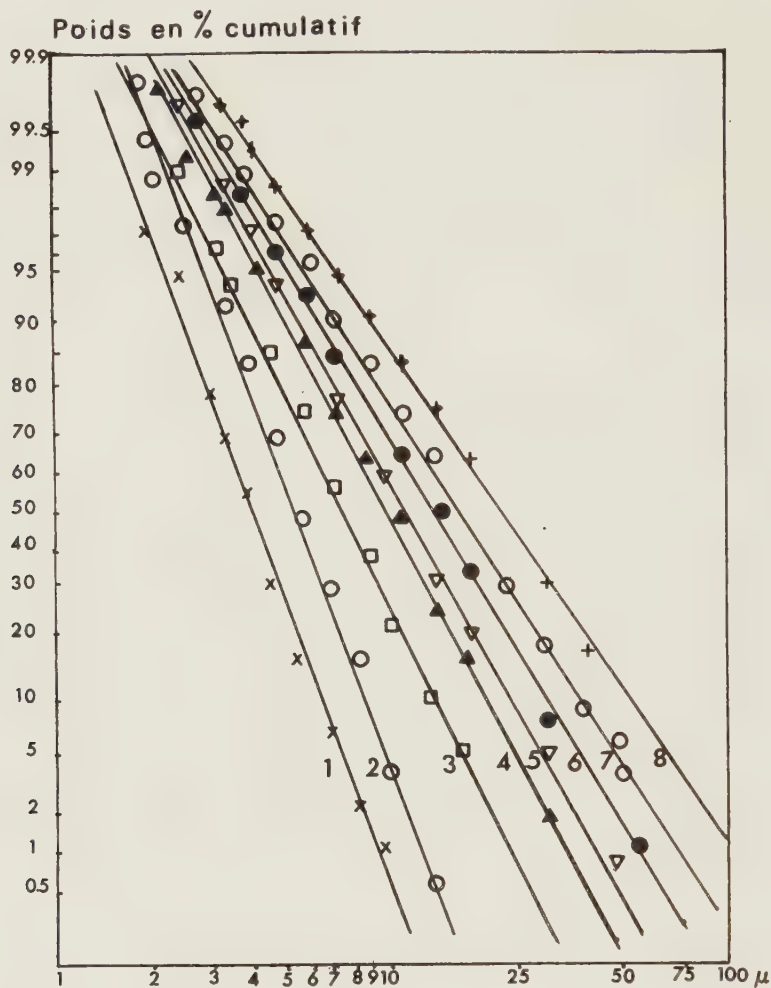


FIGURE 19

A partir des courbes précédentes, on peut déterminer la valeur de la médiane x_m correspondant à l'abscisse du point 50 %. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau ci-dessous et représentées sur la courbe de la figure n° 20.

N° Temps en minutes	1	2	3	4	5	6	7	8
	26	32,5	54	68	77,50	93,50	117	246
x_m en μ	3,8	5,4	7,1	9,6	10,5	13,6	16,8	21

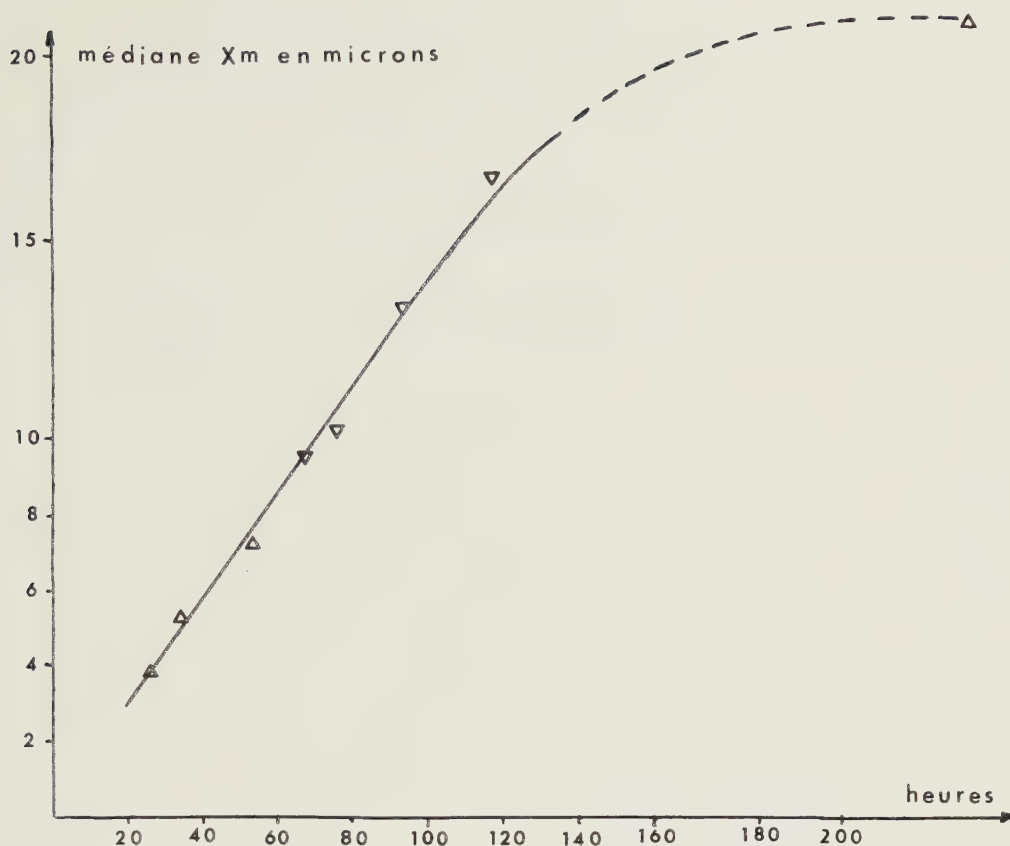


FIGURE 20

On voit que la relation est sensiblement linéaire. Par ailleurs, nous avons pu constater (chapitre précédent), pendant la même période, que la masse précipitée est sensiblement une fonction linéaire du temps. Les mesures granulométriques nous confirment donc ce résultat.

4/ Variations de la granulométrie avec le R.C.M.

L'analyse a porté sur quatre solutions, de R.C.M. respectifs 1,68 ; 3,29 ; 4,15 et 5, de même concentration en béryllium, ayant évoluées pendant 600 heures.

La représentation en coordonnées Log-Probabilité (figure 21) indique une représentation log-normale de la majeure partie du précipité. Le calcul de l'inverse de la pente des droites obtenues ($1/b$) donne une mesure de la dispersion des tailles. D'autre part la taille des particules, comprises entre 10 % et 90 %, donne une idée concrète de la gamme de dispersion obtenue :

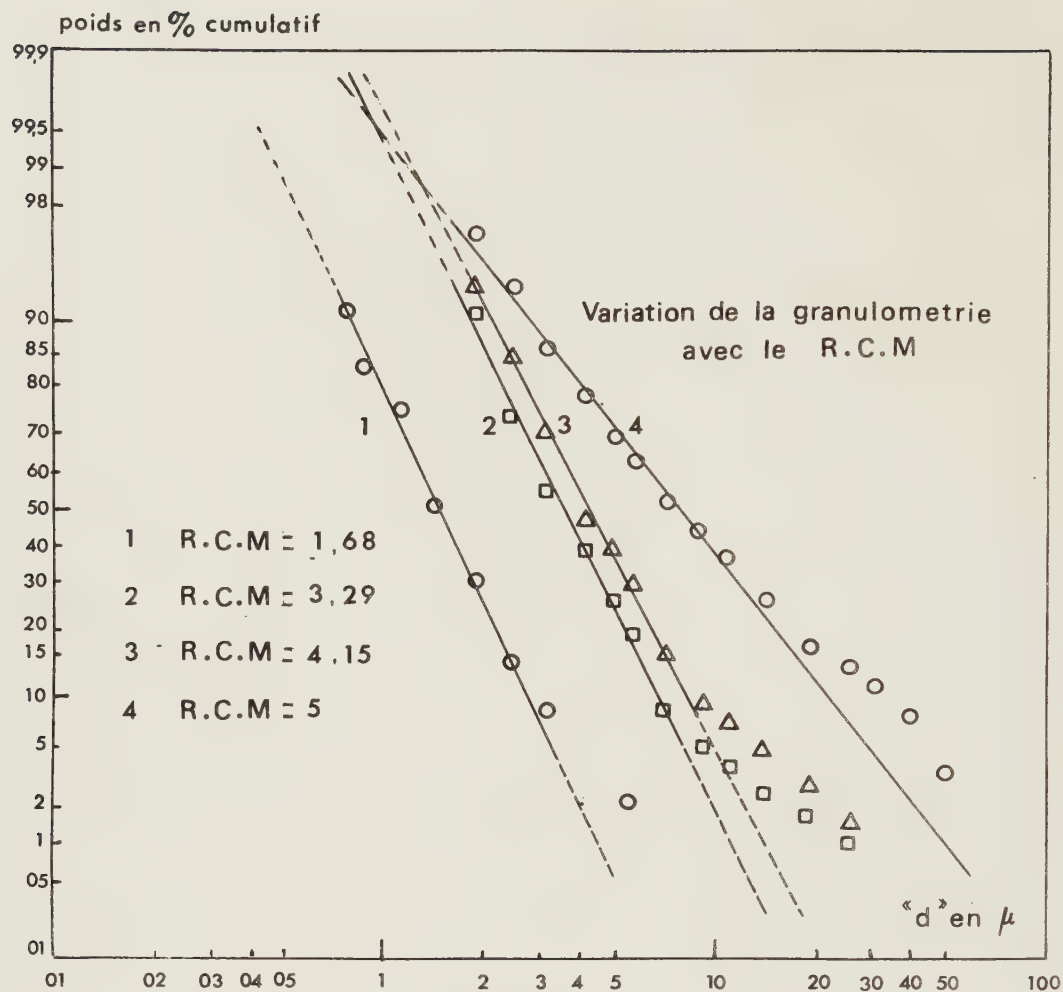


FIGURE 21

R.C.M.	$d\mu$ 90 %	$d\mu$ 10 %	1/b
1,68	0,8	1,9	0,490
3,29	1,8	6,8	0,503
4,15	2,1	9,6	0,515
5	2,7	3,5	0,805

On remarque que la dispersion et la gamme de dimension augmentent avec le R.C.M.

Par ailleurs, le poids d'hydroxyde précipitable, déterminé à l'aide du diagramme de FRICKE, est une fonction décroissante du R.C.M. La population

de particules est donc d'autant moins dense que le R.C.M. initial s'accroît. Le nombre de germes ayant donné naissance à ces particules décroît avec le R.C.M. Ce qui expliquerait l'étalement de la période d'induction pour des R.C.M. croissants.

Il apparaît donc, pour une concentration donnée en $[\text{Be}^{++}]$ qu'à chaque valeur du R.C.M. initial correspond un précipité bien caractérisé en poids et en dimension.

5/ Solutions ensemencées. Etude de la granulométrie en fonction du taux d'ensemencement

Cinq échantillons ensemencés à des taux "s" différents (0,98 % ; 1,54 % ; 2,45 % ; 2,97 % ; 4,35 %), sont préparés à partir d'une même solution de R.C.M. 3, à concentration en Be^{++} égale à 0,6 mole par litre. Après 200 heures de réaction, la phase solide est séparée puis analysée. Présentées en coordonnées Log-Probabilité, les courbes indiquent nettement une double répartition granulométrique (figure 22).

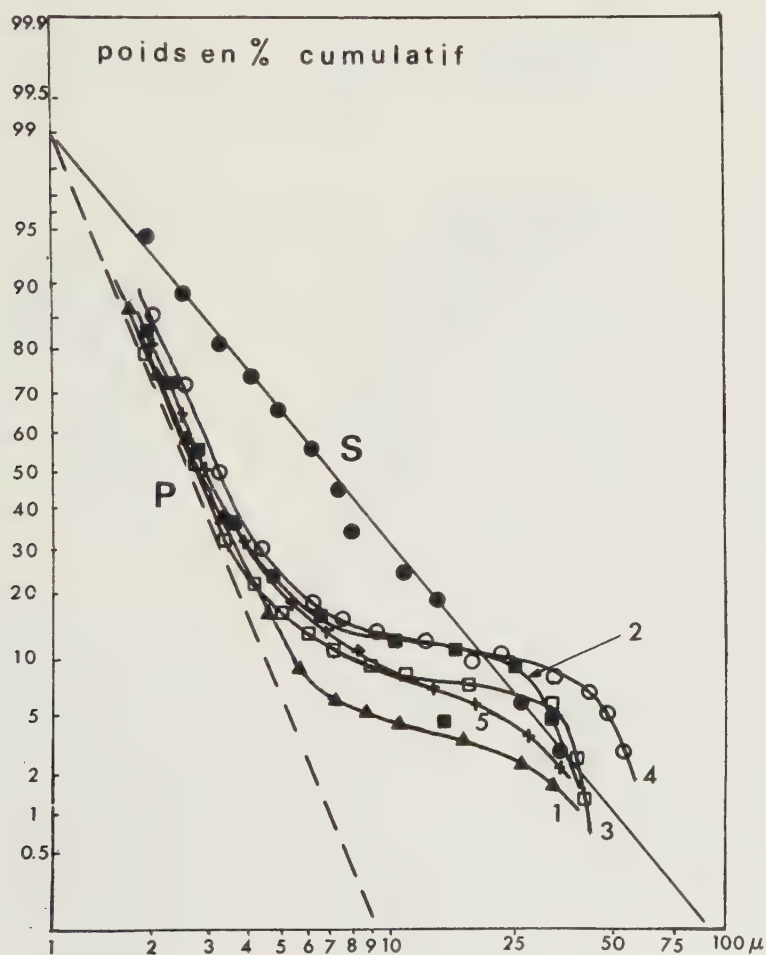


FIGURE 22

Après un premier examen, le taux d'ensemencement ne paraît jouer aucun rôle au point de vue répartition granulométrique, alors qu'il influe nettement sur la cinétique de précipitation.

Nous avons représenté la droite S correspondant à la répartition granulométrique de la semence initiale. Dans l'hypothèse d'une croissance, par développement concentrique autour des grains de semence, nous devons obtenir un réseau de courbes similaires à celle de la semence, se déplaçant vers les gros diamètres. En fait, nous obtenons 90 % en poids de particules, de taille inférieure à celle de la semence, et dont la répartition serait représentée par la droite P asymptote au faisceau de courbes. Après ce résultat nous devons envisager un autre mode de croissance et rechercher le rôle de la semence dans ce processus. L'examen au microscope optique s'est révélé plus fructueux pour élucider ce problème.

B - EXAMEN AU MICROSCOPE OPTIQUE DE LA FORMATION DU PRECIPITE AU SEIN D'UNE SOLUTION ENSEMENCEE.

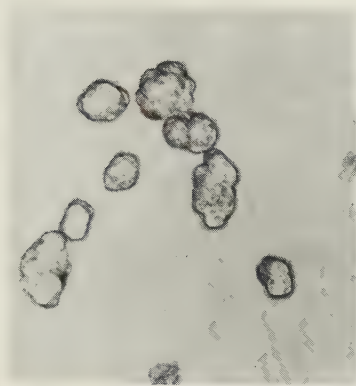
Une goutte de solution (R.C.M. : 3 ; $[\text{Be}^{+f}]$: 0,6 mole/litre), déposée sur une lame de verre est légèrement ensemencée, puis recouverte d'un couvre objet. L'étanchéité est assurée par dépôt d'huile de cèdre tout autour du couvre-objet.

Nous avons utilisé un microscope Ortholux Leitz, équipé pour l'examen par transmission, avec un objectif 40 X. Le grossissement des photographies présentées est de 1 300 fois. La planche n° I montre l'évolution d'une même plage pendant sept heures, et révèle l'existence de deux étapes dans le processus de croissance des grains de semence.

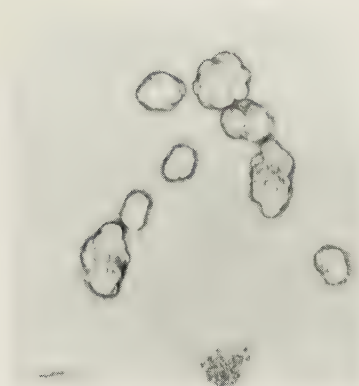
Pendant les deux premières heures, la solution nourrit la semence qui se développe par couches superficielles. Puis on assiste à l'amorce de fissures sur les couches périphériques (voir remarque). A l'évolution concentrique, se greffe alors une croissance apparemment plus désordonnée, au niveau des nouvelles surfaces créées par les fissures. Le contour des grains devient beaucoup moins régulier et de plus en plus flou. Le précipité paraît alors formé d'amas de petites cristallites, englobant les grains initiaux. Après vingt quatre heures de réaction, le champ visuel est pratiquement obstrué par l'abondance de ces amas.

Soumis aux vibrations d'un électroaimant, ces amas se désagrègent très rapidement pour donner une colonie de très petites cristallites de taille apparemment uniforme. Décortiqués de leur enveloppe, les quelques grains de semence encore visibles, se délitent très facilement sous l'action d'une nouvelle vibration

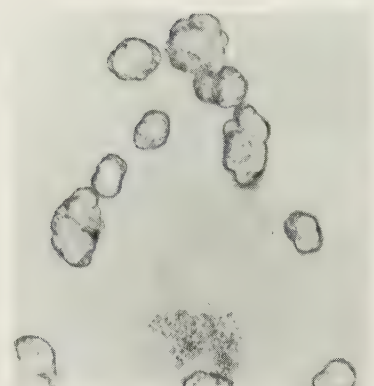
PLANCHE I



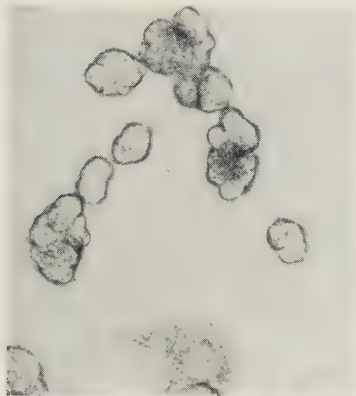
T : 26 mn



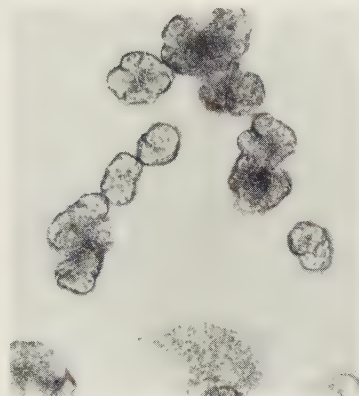
T : 70 mn



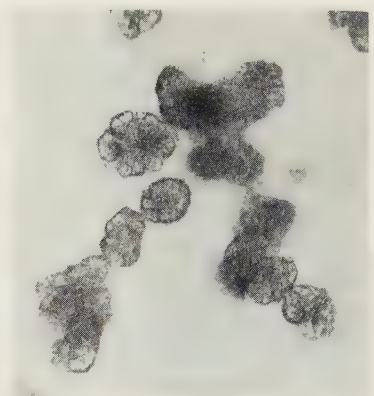
T : 100 mn



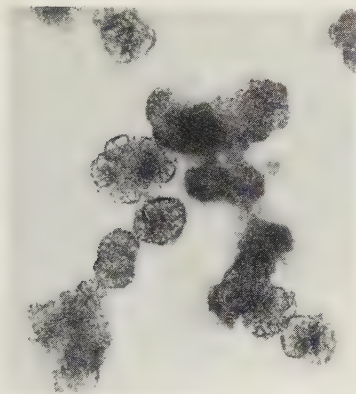
T : 140 mn



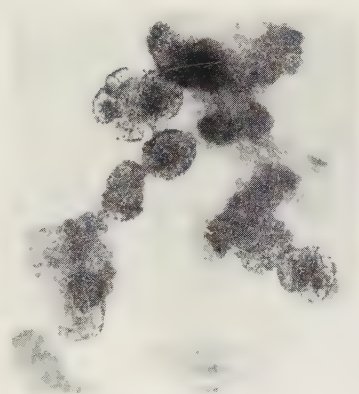
T : 240 mn



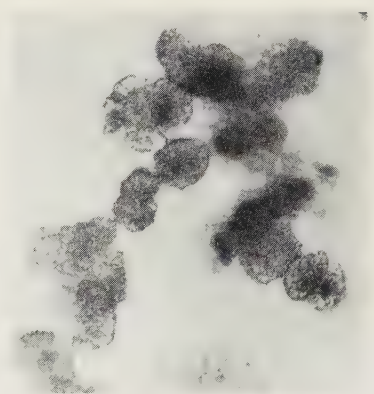
T : 290 mn



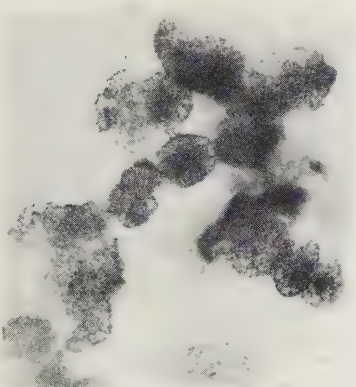
T : 300 mn



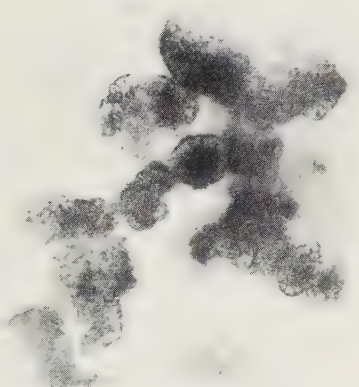
T : 320 mn



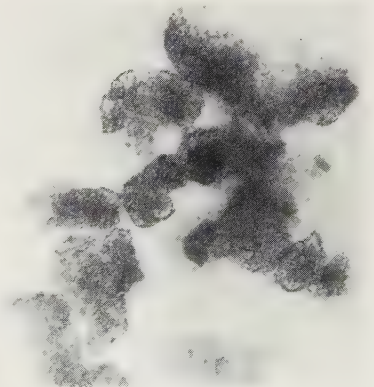
T : 330 mn



T : 350 mn

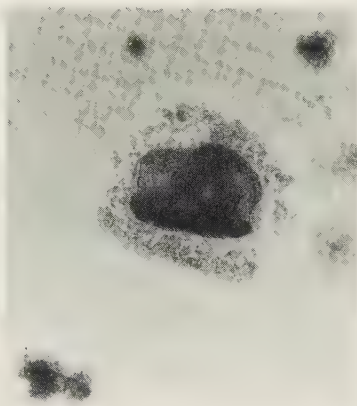


T : 360 mn

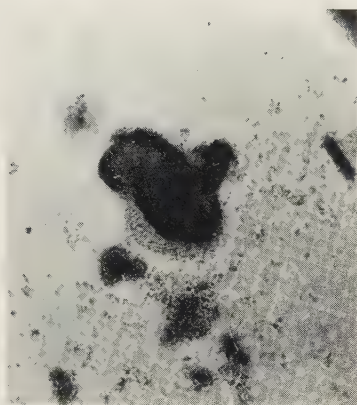


T : 370 mn

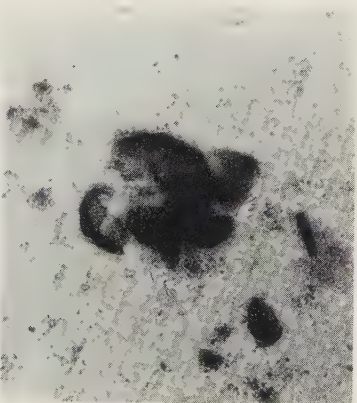
PLANCHE II



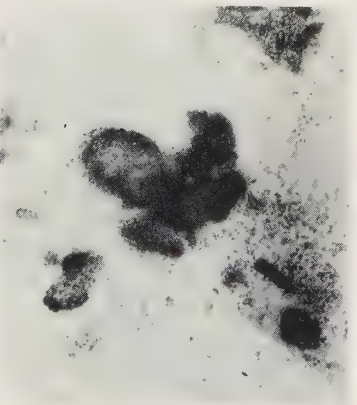
Le grain de semence, après 5 heures de réaction.



Première vibration avec un électro-aimant durée 2 secondes. Le grain de semence est déformé. Les cristallites sont dispersées au sein de la solution.



Deuxième vibration. Durée 30 secondes. Le grain de semence se délite, se fractionne.



Grossissement 1100

en créant une deuxième colonie de cristallites plus grosses. L'existence de deux colonies de particules confirme la double répartition signalée dans le paragraphe précédent (planche II).

Remarque : Les fissures, visibles après 2 ou 3 heures de réaction, apparemment localisées aux couches superficielles nouvellement créées, pourraient pénétrer dans le coeur de la semence. Cette dernière présente en effet une importante porosité ouverte à l'intérieur de laquelle la solution peut diffuser et précipiter, d'où des effets de tension interne qui amèneraient l'éclatement des grains.

CONCLUSION GENERALE

L'étude de la précipitation de l'hydroxyde de béryllium au sein d'une solution de béryllate de sodium, a été abordée du point de vue cinétique, par une méthode volumétrique.

Cette dernière caractérise les variations volumiques, au cours du temps, de l'ensemble du système considéré, et non d'un seul de ses composants. Elle ne peut donc, pour l'instant, traduire d'une manière simple l'évolution massique de la seule phase solide, l'hydroxyde $\text{Be}(\text{OH})_2$ β . Complétée par des données expérimentales très précises, elle autoriserait de fructueux développements concernant plus particulièrement la structure et l'évolution de la phase liquide.

Au terme d'une étude, sur le précipité, nous avons mis en évidence deux processus distincts de croissance des cristallites de $\text{Be}(\text{OH})_2$ β : l'un a trait aux solutions nonensemencées, l'autre aux solutions ensemencées. Dans le premier cas, la croissance continue des particules est caractérisée par leurs dimensions granulométriques, en fonction du temps et de paramètres tels que R.C.M. et $[\text{Be}^{++}]$. Dans le deuxième cas, la semence nourrie par la solution, grossit uniformément dans un premier stade relativement court, puis éclate sous l'effet de tensions internes localisées près de la surface ou au coeur des grains ; à ce stade on assiste à une prolifération désordonnée de très petites particules au niveau des fissures. La taille de ces cristallites ne paraît pas être solidaire des paramètres déjà cités.

- Par ailleurs nous avons mis en évidence une nucléation spontanée, extrêmement rapide en phase solide de béryllate de sodium, à température très basse (trempe à -180°C). Cette nucléation fournit des germes très actifs susceptibles de mûrir rapidement pour précipiter une variété amorphe de l'hydroxyde de béryllium.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BERNIER - Rapport C.E.A. n° 2 326.
- (2) HAVESTAD et R. FRICKE - Z. Anorg. Allgem. Chem. 188 - 1930, p. 357.
- (3)
- (4) HUTTIG et TOISCHER - Z. Anorg. Allgem. Chem. 190, 1930, p. 364.
- (5) SIDWICK N.V. - Chemical elements and their compound.
Clarendon Press Oxford 1950.
- (6) GUILLAUMOT et LECOCQ - C.R. Académie des Sciences, 257, 1963, p.1 260-1 262.
- (7) SCHWENZFEIER C. - The metal beryllium. Ed. by D.W. White et J.E.
Burker - Chapitre IV c - American Society for Metals - Cleveland 1955.
- (8) G.E. DARWIN et J.H. BUDDERY - Beryllium Chap. 2, Butterwoths.
Scientific Publications - London 1960 (Metallurgy of rarer metals).
- (9) H. COPEAUX - C.R. Acad. Sc. Paris, 1919, 168, 610.
- (10) KAWECKI - U.S. Pat. 2 312-297, 1943.
- (11) LUNDIN H. - Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs. 1945-41, 671.
- (12) P.S. BRYANT - Extraction metallurgy of the common metals.
Inst. of mining and metallurgy. London 1956.
- (13) Brevet français 1.130.111 du 17.9.1956.
- (14) Brit. Pat. 788-393, 1958.
- (15) LANASPEZE - Thèse Lyon 1960.

- (16) GUITTARD - Thèse 3ème Cycle 1963.
- (17) SAKAMOTO - Nippon Light Metal Rs. Laboratory Ltd 1962.
- (18) HIDETAKE KAHIHANA et LARS GUNNAR SILLEN : Acta Chimica Scandinavica
10 - 1956, 985-1 0005.
- (19) PRYTZ M. - Z. Anorg. Allgem. Chem. 180 (1929) 355.
- (20) PRYTZ M. - Z. Anorg. Allgem. Chem. 197 (1931) 103.
- (21) PRYTZ M. - Z. Anorg. Allgem. Chem. 231 (1937) 238.
- (22) J. BJERRUM - Diss. Copenhagen 1941.
- (23) SCHAAL et FAUCHERRE - J. Bull. Soc. Chim. France 1947, 927.
- (24) J. FAUCHERRE - Diss. Paris 1954.
- (25) M. TEYSSEDRE et P. SOUCHAY - Bull. Soc. Chim. France 1951, 945.
- (26) P. SOUCHAY - Bull. Soc. Chim. France 1948, 143.
- (27) F. PUCKE et M.L. JOSIEN - Bull. Soc. Chim. France 1940, 755.
- (28) B.C. HALDAR - J. Indian Chem. Soc. 25, 1948, 439.
- (29) B.C. HALDAR - Chem. Soc. Japan 72, 1951, 361.
- (30) H. HONDA - J. Chem. Soc. Japan 72, 1951, 361.
- (31) W. HEUKESHOVEN et A. WINKEL - Z. Anorg. Allg. Chem. 213, 1933, 1.
- (32) G. MATTOCK - J. Am. Chem. Society 76 - 4 835-38, 1954.
- (33) FRICKE et HUMME - Z. Anorg. Chem. 178, 400-410, 1929.
- (34) BRINTZINGER et A. OSSWALD - Z. Anorg. Chem. 47, 61, 1934.
- (35) D.A. EVEREST, R.P. MILLER, R.A. MERCER, G.L. MILWARD -
J. Inorg. Nucl. Chem. 1962, vol. 24, p. 525-534, Pergamon Press Ltd.

- (36) WIPPLER et SCHEIBLING - J. Chim. Phy. 201-205, 1954.
- (37) BRINTZINGER - Z. Anorg. Chem. 256-98 - 1948.
- (38) JAHR et PLAETSCHKE - Naturwissenschaften 38 - 302, 1951.
- (39) HEYROWSKY - J. Chem. Soc. 117 - 1 013, 1920.
- (40) CALVET-THIBON et BOIVINET - Bull. Soc. Chim. France 17-1 308, 1950.
- (41) KONIG - Z. Analyt. Chem. Bd 196 (1963).
- (42) DESCHAMPS - Précis de génie chimique tome 2 : Eléments de cinétique.
- (43) SEITZ, ROESSLER SCHUBERT - Z. Anorg. Chem. 1950, 261, 94.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LES TRANSFERTS DE CHALEUR DANS LES LITS FLUIDISES

vu :

Les membres du Jury,

MM. Ch. EYRAUD
S. TEICHNER
L. SICARD
Y. TRAMBOUZE

Vu et approuvé
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. BRACONNIER

Vu et accordé
le permis d'imprimer :
Lyon, le 15 décembre 1965
Le Recteur,
Président du Conseil
de l'Université
P. LOUIS

